

# RESIN COMPOSITION CONTAINING NANO-SCALE CARBON, CONDUCTIVE OR ANTISTATIC RESIN MOLDED PRODUCT, CONDUCTIVE OR ANTISTATIC RESIN COATING COMPOSITION, CHARGE PREVENTION FILM AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

Publication number: JP2004124086

Publication date: 2004-04-22

Inventor: YAMADA MASAHIRO; NISHINO HITOSHI; YOKOMICHI TAISUKE; HAYAMA HIDEKAZU; YAMAGUCHI KOICHI; SON HITONORI; MATSUI TAKEO; KONDO YOSHIKAZU

Applicant: OSAKA GAS CO LTD

Classification:

- international: **B05D5/12; B05D7/24; C08K3/04; C08L101/00; C01B31/02; B05D5/12; B05D7/24; C08K3/00; C08L101/00; C01B31/00; (IPC1-7): C01B31/02; C08L101/00; B05D5/12; B05D7/24; C08K3/04**

- european:

Application number: JP20030296747 20030820

Priority number(s): JP20030296747 20030820; JP20020269166 20020913

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP2004124086

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a resin composition capable of obtaining conductivity or antistatic properties enough for preventing charges, even when a small amount of a conductive filler is mixed therewith, and generating extremely few particle contaminations, to provide a conductive or antistatic resin molded product, and to provide a resin film.

**SOLUTION:** Each of the resin composition, the conductive or antistatic resin molded product, and the resin film contains a resin and nano-scale carbon tubes and satisfies the following requisites (A) to (C): (A) a length of carbon reticulations composing the outermost surface of the carbon nano-scale tube is not more than 500 [ $\mu$ m]; (B) each of the resin composition, the conductive or anti-static resin molded product, and the resin film does not substantially contain agglomerates of the carbon nano-scale tubes and the carbon nano-scale tubes are uniformly dispersed all over the system; and, preferably, (C) the uniformly dispersed carbon nano-scale tubes exist in a state of contacting with each other or neighboring on each other in each of the resin composition, the conductive or antistatic resin molded product, and the resin film.

**COPYRIGHT:** (C)2004,JPO

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-124086

(P2004-124086A)

(43) 公開日 平成16年4月22日(2004.4.22)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

**C08L 101/00**  
**B05D 5/12**  
**B05D 7/24**  
**C08K 3/04**  
**// C01B 31/02**

F I

**C08L 101/00**  
**B05D 5/12**  
**B05D 7/24**  
**C08K 3/04**  
**C01B 31/02**

テーマコード(参考)

**4 D 075**  
**4 G 146**  
**4 J 002**

審査請求 未請求 請求項の数 21 O L (全 43 頁)

(21) 出願番号

特願2003-296747(P2003-296747)

(22) 出願日

平成15年8月20日(2003.8.20)

(31) 優先権主張番号

特願2002-269166(P2002-269166)

(32) 優先日

平成14年9月13日(2002.9.13)

(33) 優先権主張国

日本国(JP)

(71) 出願人

000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(74) 代理人

100065215

弁理士 三枝 英二

(74) 代理人

100076510

弁理士 掛穂 悠路

(74) 代理人

100086427

弁理士 小原 健志

(74) 代理人

100099988

弁理士 斎藤 健治

(74) 代理人

100105821

弁理士 藤井 淳

(74) 代理人

100099911

弁理士 関 仁士

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ナノスケールカーボンを含有する樹脂組成物、導電性ないし制電性樹脂成形体、導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物及び帯電防止膜及びこれらの製造法

## (57) 【要約】

【課題】 少量の導電性フィラーの混入量でも帯電防止に十分な導電性ないし制電性が得られ、かつパーティクルコンタミネーションの発生の極めてすくない樹脂組成物、導電性ないし制電性の樹脂成形体、樹脂被膜等を提供する。

【解決手段】 樹脂及びナノスケールカーボンチューブを含有する樹脂組成物、導電性ないし制電性の樹脂成形体、樹脂皮膜等であって、(A)該ナノスケールカーボンチューブの最外面を構成する炭素網面の長さが500nm以下であり、(B)樹脂組成物、樹脂成形体、樹脂皮膜等が、ナノスケールカーボンチューブの凝集物を実質的に含有しておらず、ナノスケールカーボンチューブが系全体に亘って均一に分散しており、好ましくは、(C)均一に分散しているナノスケールカーボンチューブが相互に接触又は接近した状態で存在している樹脂組成物、導電性ないし制電性の樹脂成形体、樹脂被膜等。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

樹脂及びナノスケールカーボンチューブを含有する樹脂組成物であって、

(A) 該ナノスケールカーボンチューブの最外面を構成する炭素網面の長さが 500 nm 以下であり、

(B) 樹脂組成物が、ナノスケールカーボンチューブの凝集物を実質的に含有しておらず、ナノスケールカーボンチューブが樹脂組成物全体に亘って均一に分散していることを特徴とする樹脂組成物。

## 【請求項 2】

該ナノスケールカーボンチューブが、

10

(i) アモルファスナノスケールカーボンチューブ、

(ii) ナノフレークカーボンチューブ、

(iii) (a)ナノフレークカーボンチューブと、(b)鉄、ニッケル及びコバルトからなる群から選ばれる金属又はその合金とからなり、該ナノフレークカーボンチューブ(a)のチューブ内空間部の 10 ~ 90 % の範囲に、該金属又はその合金が存在している金属-炭素複合体、又は

(iv) 上記(i)~(iii)の 2 種以上の混合物

であることを特徴とする請求項 2 記載の樹脂組成物。

20

## 【請求項 3】

樹脂が、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアセタール、熱可塑性ポリウレタンエラストマー、アクリル系樹脂、ポリフェニレン系樹脂、フッ素樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドン、セルロース誘導体、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エボキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂及びアミン樹脂からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 又は 2 に記載の樹脂組成物。

20

## 【請求項 4】

ナノスケールカーボンチューブを 0.1 ~ 50 wt% 含有する請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の樹脂組成物。

30

## 【請求項 5】

体積固有抵抗値が  $0.01 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$  である請求項 1 に記載の樹脂組成物。

## 【請求項 6】

請求項 1 に記載のナノスケールカーボンチューブ及び樹脂を含む混合物を混練し、ペレット化することを特徴とする請求項 1 に記載の樹脂組成物の製造法。

## 【請求項 7】

樹脂及びナノスケールカーボンチューブを含有する導電性ないし制電性の樹脂成形体であって、

40

(A) 該ナノスケールカーボンチューブの最外面を構成する炭素網面の長さが 500 nm 以下であり、

(B) 樹脂成形体が、ナノスケールカーボンチューブの凝集物を実質的に含有しておらず、ナノスケールカーボンチューブが樹脂成形体全体に亘って均一に分散しており、

(C) 均一に分散しているナノスケールカーボンチューブは、相互に接触又は接近した状態で存在している

ことを特徴とする導電性ないし制電性樹脂成形体。

## 【請求項 8】

該ナノスケールカーボンチューブが、

50

(i) アモルファスナノスケールカーボンチューブ、

(ii) ナノフレークカーボンチューブ、

(iii) (a)ナノフレークカーボンチューブと、(b)鉄、ニッケル及びコバルトからなる群から選ばれる金属又はその合金とかなり、該ナノフレークカーボンチューブ(a)のチューブ内空間部の10~90%の範囲に、該金属又はその合金が存在している金属-炭素複合体、又は

(iv)上記(i)~(iii)の2種以上の混合物

であることを特徴とする請求項7に記載の導電性ないし制電性樹脂成形体。

【請求項9】

樹脂が、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアセタール、熱可塑性ポリウレタンエラストマー、アクリル系樹脂、ポリフェニレン系樹脂、フッ素樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドン、セルロース誘導体、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂及びグアナミン樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項7又は8に記載の導電性ないし制電性樹脂成形体。

【請求項10】

ナノスケールカーボンチューブを0.1~50wt%含有する請求項7~9のいずれかに記載の導電性ないし制電性樹脂成形体。

【請求項11】

体積固有抵抗値が $0.01 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ である請求項7~10のいずれかに記載の導電性ないし制電性樹脂成形体。

【請求項12】

樹脂及び請求項1に記載のナノスケールカーボンチューブを含む混合物を混練して成形するか、又は、請求項1~5のいずれかに記載の樹脂組成物を成形することを特徴とする導電性ないし制電性樹脂成形体の製造法。

【請求項13】

樹脂、ナノスケールカーボンチューブおよび該樹脂を溶解し得ると共に該ナノスケールカーボンチューブを分散させ得る溶媒を含有する導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物であって、

(A) 該ナノスケールカーボンチューブの最外面を構成する炭素網面の長さが500nm以下であり、

(B) コーティング組成物が、ナノスケールカーボンチューブの凝集物を実質的に含有しておらず、ナノスケールカーボンチューブがコーティング組成物全体に亘って均一に分散してあり、

(C) 均一に分散しているナノスケールカーボンチューブは、相互に接触又は接近した状態で存在している

ことを特徴とする導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物。

【請求項14】

該ナノスケールカーボンチューブが、

(i) アモルファスナノスケールカーボンチューブ、

(ii) ナノフレークカーボンチューブ、

(iii) (a)ナノフレークカーボンチューブと、(b)鉄、ニッケル及びコバルトからなる群から選ばれる金属又はその合金とかなり、該ナノフレークカーボンチューブ(a)のチューブ内空間部の10~90%の範囲に、該金属又はその合金が存在している金属-炭素複合体、又は

(iv)上記(i)~(iii)の2種以上の混合物

であることを特徴とする請求項13に記載の導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物。

【請求項15】

10

20

30

40

50

樹脂100重量部に対し、ナノスケールカーボンチュープを0.1～100重量部含有し、溶媒を0～10000重量部含有する請求項13に記載の導電性ないし制電性樹脂コーティング用樹脂組成物。

【請求項16】

請求項13～15のいずれかに記載の導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物を基材の表面にコーティングすることを特徴とする基材表面への導電層ないし制電層の形成法。

【請求項17】

請求項16に記載の導電層ないし制電層の形成法により形成される導電層ないし制電層。

【請求項18】

樹脂及びナノスケールカーボンチュープを含有する帯電防止膜であって、

(A) 該ナノスケールカーボンチュープの最外面を構成する炭素網面の長さが500nm以下であり、

(B) 帯電防止膜が、ナノスケールカーボンチュープの凝集物を実質的に含有しておらず、ナノスケールカーボンチュープが帯電防止膜全体に亘って均一に分散しており、

(C) 均一に分散しているナノスケールカーボンチュープは、相互に接触又は接近した状態で存在している

ことを特徴とする帯電防止膜。

【請求項19】

該ナノスケールカーボンチュープが、

(i) アモルファスナノスケールカーボンチュープ、

(ii) ナノフレークカーボンチュープ、

(iii) (a)ナノフレークカーボンチュープと、(b)鉄、ニッケル及びコバルトからなる群から選ばれる金属又はその合金とかなり、該ナノフレークカーボンチュープ(a)のチューブ内空間部の10～90%の範囲に、該金属又はその合金が存在している金属-炭素複合体、又は

(iv)上記(i)～(iii)の2種以上の混合物

であることを特徴とする請求項18に記載の帯電防止膜。

【請求項20】

樹脂100重量部に対し、ナノスケールカーボンチュープを0.1～100重量部含有する請求項18又は19に記載の帯電防止膜。

【請求項21】

表面固有抵抗値が、 $10^2$ ～ $10^{12}$ Ωである請求項19又は20に記載の帯電防止膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂及びナノスケールカーボンチュープを含む樹脂組成物及び導電性ないし制電性樹脂成形体並びにそれらの製造法に関する。また、本発明は、ナノスケールカーボンチュープを含む導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物に関する。

【0002】

更に、本発明は、樹脂及びナノスケールカーボンチュープを含む導電層及び帯電防止膜に関するものもある。

【背景技術】

【0003】

従来、帯電防止などの目的のために、樹脂に導電性ないし制電性を付与することが行われている。このように樹脂に導電性ないし制電性を付与する手段として、カーボンブラック、炭素繊維などの導電性フィラーを樹脂に混入する方法が知られている。（例えば、特許文献1及び2を参照）。

【0004】

しかしながら、これら導電性フィラーでは帯電防止を目的とする導電性ないし制電性を得るために、樹脂100重量部に対し、カーボンブラックを5～50重量部も含有せざる

10

20

30

40

50

必要がある。更に、これらフィラーを含有した樹脂は、摩擦により樹脂からフィラーが脱落し、パーティクルコンタミネーションの原因となる。パーティクルコンタミネーションは電子部品関係など精密さが要求される用途に対しては深刻な問題となる。

#### 【0005】

このような問題を解決するためにポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、またはABS系樹脂の少なくとも1種類から選ばれた熱可塑性樹脂及びカーボンブラックからなるIC包装用導電性樹脂組成物において、ポリエチレンのようなオレフィン系樹脂を加える方法が報告されている（例えば、特許文献1を参照）。この方法では、カーボンブラックの添加による流動性や成形性の悪化やカーボンブラックの脱離を防ぐことができるが、用いる樹脂の選択が限定され用途によっては所望の物性を得ることができない。10

#### 【0006】

また、パーティクル脱離防止のために、カーボンブラック等の導電性フィラーを含有する導電層の上に薄膜層を設ける方法が報告されている（例えば、特許文献2を参照）。この場合、薄膜層のラミネート工程が必要であり、成形品の形状はシートなどラミネートが可能な形状に限定される。また、薄膜の膜厚によっては、導電性ないし制電性が損なわれる場合がある。

#### 【0007】

また、導電性フィラーとしてカーボンナノチューブ（以下「CNT」と表記する）を用いることが報告されている（例えば、特許文献3を参照）。しかし、1) 黒鉛質構造を持ったCNTは、溶媒や樹脂との親和性に劣ること、2) 黒鉛質構造の欠陥が存在すると形状に曲がりが生じ、実際上欠陥のない黒鉛質構造を作製することは極めて困難なために曲がりくなってしまった複数のCNTが絡み合った繭状の凝集体となっていることのためにCNTを溶媒中あるいは樹脂中に1本1本を解きほぐして分散させることが困難なものとなっている。樹脂中で導電ネットワークを形成するにあたり、凝集体となっている場合は本来必要な導電性フィラーよりも多くの量が必要となる。また、たとえ1本1本を解きほぐして分散させた場合でも曲がった形状なので導電ネットワークを形成するのに直線状の形状に比べて多くのフィラーが必要である。20

#### 【0008】

更に、0.5～20重量%の均一に分散された、3.5～75nm（両端の数字を含む）の直径を有し、その長さ対直径の比が少なくとも5である炭素フィブリルを含む反応射出成形ポリマー・マトリックスを含む電気伝導性成形複合体であって、前記フィブリルは凝集体の形態であり、その直径が前記フィブリルの直径の1000倍以下である電気伝導性成形複合体も知られている（特許文献4を参照）。しかし、この複合体においては、前記フィブリルは凝集体の形態であり、凝集体は最大で75000nm、即ち、75μmもの大きいサイズを持ち得るものである。また、上記凝集体においてはその中にエアーを含みやすく、その部分が樹脂とブレンドした場合欠陥になりやすく、成形品の強度がベースレジンの強度に比べてむしろ低下する場合が多く、成形品の長期使用上、問題となることがある。30

#### 【0009】

一方で、上記の黒鉛質構造を持ったCNTに比べて、優れた物理的、化学的特性を有するアモルファス構造を有するナノスケールカーボンチューブが知られている（特許文献5を参照）40

【特許文献1】特開2002-208313号公報（請求項1）

【特許文献2】特開2002-225168号公報（請求項1）

【特許文献3】特開2002-67209号公報（請求項1）

【特許文献4】特許第3034027号（請求項1）

【特許文献5】国際公開第00/40509号パンフレット（第5～26頁）

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0010】

本発明は、導電性フィラーを樹脂に容易に混合、分散させることができ、少量の導電性50

フィラーの混入量で帯電防止に十分な導電性ないし制電性が得られ、かつパーティクルコンタミネーションの発生の極めてたくない導電性ないし制電性樹脂組成物を得ることを主な目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、従来技術の問題点に鑑みて、上記目的を達成すべく鋭意研究を進めた。その過程で、導電性フィラーとして、特定のナノスケールカーボンチューブを用いることを着想し、検討を重ねたところ、本発明で使用するナノスケールカーボンチューブは、従来のCNTに比べて、溶媒、樹脂等への分散性が著しく優れており、少量の添加量で樹脂の特性を改善することや、樹脂に導電性ないし制電性を付与し、しかも、樹脂からの抜け落ちがほとんどなくパーティクルコンタミネーションを極めて低いレベルまで抑えることができるを見いだした。10

【0012】

本発明は、上記知見に基づき、更に検討を重ねて完成されたものであって、次の樹脂組成物、導電性ないし制電性樹脂成形体、導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物、それらの製造法等を提供するものである。

【0013】

項1 樹脂及びナノスケールカーボンチューブを含有する樹脂組成物であって、  
(A) 該ナノスケールカーボンチューブの最外面を構成する炭素網面の長さが500nm以下であり、20  
(B) 樹脂組成物が、ナノスケールカーボンチューブの凝集物を実質的に含有しておらず、ナノスケールカーボンチューブが樹脂組成物全体に亘って均一に分散していることを特徴とする樹脂組成物。

【0014】

項2 該ナノスケールカーボンチューブが、  
(i) アモルファスナノスケールカーボンチューブ、  
(ii) ナノフレークカーボンチューブ、  
(iii) (a)ナノフレークカーボンチューブと、(b)鉄、ニッケル及びコバルトからなる群から選ばれる金属又はその合金とからなり、該ナノフレークカーボンチューブ(a)のチューブ内空間部の10~90%の範囲に、該金属又はその合金が存在している金属-炭素複合体、又は  
(iv) 上記(i)~(iii)の2種以上の混合物  
であることを特徴とする項2記載の樹脂組成物。30

【0015】

項3 樹脂が、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアセタール、熱可塑性ポリウレタンエラストマー、アクリル系樹脂、ポリフェニレン系樹脂、フッ素樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルビロドン、セルロース誘導体、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂及びアーナミン樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種である項1又は2に記載の樹脂組成物。40

【0016】

項4 ナノスケールカーボンチューブを0.1~50wt%含有する項1~3のいずれかに記載の樹脂組成物。

【0017】

項5 体積固有抵抗値が0.01~10<sup>10</sup>Ωcmである項1に記載の樹脂組成物。

【0018】

項6 項1に記載のナノスケールカーボンチューブ及び樹脂を含む混合物を混練し、ベ50

レット化することを特徴とする項1に記載の樹脂組成物の製造法。

【0019】

項7 樹脂及びナノスケールカーボンチューブを含有する導電性ないし制電性の樹脂成形体であって、

(A) 該ナノスケールカーボンチューブの最外面を構成する炭素網面の長さが500nm以下であり、

(B) 樹脂成形体が、ナノスケールカーボンチューブの凝集物を実質的に含有しておらず、ナノスケールカーボンチューブが樹脂成形体全体に亘って均一に分散しており、

(C) 均一に分散しているナノスケールカーボンチューブは、相互に接触又は接近した状態で存在している

ことを特徴とする導電性ないし制電性樹脂成形体。

【0020】

項8 該ナノスケールカーボンチューブが、

(i) アモルファスナノスケールカーボンチューブ、

(ii) ナノフレークカーボンチューブ、

(iii) (a)ナノフレークカーボンチューブと、(b)鉄、ニッケル及びコバルトからなる群から選ばれる金属又はその合金とかなり、該ナノフレークカーボンチューブ(a)のチューブ内空間部の10～90%の範囲に、該金属又はその合金が存在している金属-炭素複合体、又は

(iv)上記(i)～(iii)の2種以上の混合物

であることを特徴とする項7に記載の導電性ないし制電性樹脂成形体。

【0021】

項9 樹脂が、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアセタール、熱可塑性ポリウレタンエラストマー、アクリル系樹脂、ポリフェニレン系樹脂、フッ素樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルヒロドン、セルロース誘導体、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エボキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂及びアフアナミン樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種である項7又は8に記載の導電性ないし制電性樹脂成形体。

【0022】

項10 ナノスケールカーボンチューブを0.1～50wt%含有する項7～9のいずれかに記載の導電性ないし制電性樹脂成形体。

【0023】

項11 体積固有抵抗値が $0.01 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ である項7～10のいずれかに記載の導電性ないし制電性樹脂成形体。

【0024】

項12 樹脂及び項1に記載のナノスケールカーボンチューブを含む混合物を混練して成形するか、又は、項1～5のいずれかに記載の樹脂組成物を成形することを特徴とする導電性ないし制電性樹脂成形体の製造法。

【0025】

項13 樹脂、ナノスケールカーボンチューブ及び該樹脂を溶解し得ると共に該ナノスケールカーボンチューブを分散し得る溶媒を含有する導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物であって、

(A) 該ナノスケールカーボンチューブの最外面を構成する炭素網面の長さが500nm以下であり、

(B) コーティング組成物が、ナノスケールカーボンチューブの凝集物を実質的に含有しておらず、ナノスケールカーボンチューブがコーティング組成物全体に亘って均一に分散しており、

10

20

30

40

50

(C) 均一に分散しているナノスケールカーボンチュープは、相互に接触又は接近した状態で存在していることを特徴とする導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物。

## 【0026】

項14 該ナノスケールカーボンチュープが、

(i) アモルファスナノスケールカーボンチュープ、

(ii) ナノフレークカーボンチュープ、

(iii) (a)ナノフレークカーボンチュープと、(b)鉄、ニッケル及びコバルトからなる群から選ばれる金属又はその合金とからなり、該ナノフレークカーボンチュープ(a)のチューブ内空間部の10～90%の範囲に、該金属又はその合金が存在している金属-炭素複合体、又は

(iv)上記(i)～(iii)の2種以上の混合物

であることを特徴とする項13に記載の導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物。

## 【0027】

項15 樹脂100重量部に対し、ナノスケールカーボンチュープを0.1～100重量部含有し、溶媒を0～10000重量部含有する項13に記載の導電性ないし制電性樹脂コーティング用樹脂組成物。

## 【0028】

項16 項18～15のいずれかに記載の導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物を基材の表面にコーティングすることを特徴とする基材表面への導電層ないし制電層の形成法。

## 【0029】

項17 項16に記載の導電層ないし制電層の形成法により形成される導電層ないし制電層。

## 【0030】

項18 樹脂及びナノスケールカーボンチュープを含有する帯電防止膜であって、

(A) 該ナノスケールカーボンチュープの最外面を構成する炭素網面の長さが500nm以下であり、

(B) 帯電防止膜が、ナノスケールカーボンチュープの凝集物を実質的に含有しておらず、ナノスケールカーボンチュープが帯電防止膜全体に亘って均一に分散しており、

(C) 均一に分散しているナノスケールカーボンチュープは、相互に接触又は接近した状態で存在していることを特徴とする帯電防止膜。

## 【0031】

項19 該ナノスケールカーボンチュープが、

(i) アモルファスナノスケールカーボンチュープ、

(ii) ナノフレークカーボンチュープ、

(iii) (a)ナノフレークカーボンチュープと、(b)鉄、ニッケル及びコバルトからなる群から選ばれる金属又はその合金とからなり、該ナノフレークカーボンチュープ(a)のチューブ内空間部の10～90%の範囲に、該金属又はその合金が存在している金属-炭素複合体、又は

(iv)上記(i)～(iii)の2種以上の混合物

であることを特徴とする項18に記載の帯電防止膜。

## 【0032】

項20 樹脂100重量部に対し、ナノスケールカーボンチュープを0.1～100重量部含有する項18又は19に記載の帯電防止膜。

## 【0033】

項21 表面固有抵抗値が、 $10^2 \sim 10^{12} \Omega$ である項19又は20に記載の帯電防止膜。

## 【発明の効果】

10

20

30

40

50

## 【0034】

本発明によれば、下記のような顕著な効果が達成される。

## 【0035】

本発明で使用する(i)アモルファスナノスケールカーボンチューブ、(ii)ナノフレークカーボンチューブ、及び(iii)金属-炭素複合体からなる群から選択される少なくとも1種のナノスケールカーボンチューブは、溶媒や樹脂中に容易に混合、分散させることができるので、導電性フィラーとして好適に用いられる。

## 【0036】

上記ナノスケールカーボンチューブの少なくとも1種を混入させ分散した本発明の導電性ないし制電性樹脂組成物及び導電性ないし制電性樹脂成形体は、安定した導電性（例えば、体積固有抵抗値 $0.01 \sim 10^{10} \Omega \text{ cm}$ 程度）を有している。10

## 【0037】

また、上記ナノスケールカーボンチューブの少なくとも1種を分散した樹脂と溶媒からなる本発明の導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物を、基材表面にコーティングして形成されるフィルム状の導電層も、安定した導電性（例えば、表面固有抵抗値 $0.01 \sim 10^{12} \Omega$ 程度）を有している。

## 【0038】

本発明の導電性ないし制電性樹脂組成物、導電性ないし制電性樹脂成形体及び本発明の導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物を基材にコーティングして形成される導電層ないし制電層は、パーティクルコンタミナーションの発生が極めて少ない。20

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0039】

ナノスケールカーボンチューブ

本発明の樹脂組成物は、樹脂中に導電性フィラーとして特定のナノスケールカーボンチューブを均一分散状態で含有したものである。該特定のナノスケールカーボンチューブとしては、

(i)アモルファスナノスケールカーボンチューブ、

(ii) ナノフレークカーボンチューブ、

(iii) (a)ナノフレークカーボンチューブと、(b)鉄、ニッケル及びコバルトからなる群から選ばれる金属又はその合金とかなり、該ナノフレークカーボンチューブ(a)のチューブ内空間部の $10 \sim 90\%$ の範囲に、該金属又はその合金が存在している金属-炭素複合体、又は30

(iv)上記(i)～(iii)の2種以上の混合物

を挙げることができる。

## 【0040】

本発明の樹脂組成物は、上記(i)～(iv)のような特定のナノスケールカーボンチューブを含有しているため、これらチューブを少量からかなりの量までの広い範囲の配合量で含有させることができ、しかも均一に分散させることができる。

## 【0041】

また、ナノスケールカーボンチューブの配合量が少量であっても導電性又は制電性の樹脂成形体、皮膜等を製造することができる。このようにナノスケールカーボンチューブが少量の配合量であっても、所望の導電性ないし制電性を發揮する成形体や皮膜が得られる理由は未だ完全には解明されていないが、次のように推察される。40

## 【0042】

即ち、従来公知のカーボンナノチューブは、その壁部が完全に連続した炭素網面からなり、最外面の炭素原子の配列が規則的な完全な連続的な黒鉛構造を有している。これに対して、本発明で使用する上記ナノスケールカーボンチューブのうち、(i)のアモルファスナノスケールカーボンチューブは、その壁部が黒鉛構造ではなく多数の微細なグラフェンシート（炭素網面）が不規則に分布したアモルファス構造を有しているため、最外層を構成する炭素網面は、チューブ長手方向の全長にわたって連続しておらず、不連続となって50

いる。同様に、本発明で使用する上記(ii)のナノフレークカーボンチュープ及び上記(iii)の金属-炭素複合体にあっても、その壁部を構成するナノフレークカーボンチュープの最外層は、チューブ長手方向の全長にわたって連続していない不連続なグラフェンシートから形成されている。

#### 【0043】

このように、上記アモルファスナノスケールカーボンチュープ、ナノフレークカーボンチュープ及び金属-炭素複合体は、壁部、特にその最外面を構成するグラフェンシートが不連続性を有するために、壁部の最外面を構成する炭素原子の配列が不規則となっている。おそらくこのために、本発明で使用するナノスケールカーボンチュープは、他の物質、例えば樹脂や溶媒等との親和性が高い。また、本発明で使用するナノスケールカーボンチュープは、直線状の形態を有しているため、導電性ないし制電性を得るためにネットワーク形成（即ち、ナノスケールカーボンチュープ相互が電荷移動を可能とする程度に接触又は接近して系全体に亘って導電性ないし制電性を發揮する分散状態を形成すること）も容易である。おそらくは、このような高い親和性、高い直線性のために、配合量が少量であっても、ナノスケールカーボンチュープ相互の接触による電荷移動又はナノスケールカーボンチュープ相互の接近によるトンネル効果に基づく電荷移動が可能となり、所望の導電性ないし制電性が達成できるものと推察される。10

#### 【0044】

また、樹脂からの抜け落ちがほとんどなくパーティクルコンタミネーションを極めて低いレベルまで抑えることができる原因是、上記ナノスケールカーボンチュープがナノスケールの繊維状であり、これらが物理的にマトリックスの樹脂に強固に結合していること、マトリックスの樹脂との親和性にも優れています等によるものと推察される。20

#### 【0045】

以下、上記(i)のアモルファスナノスケールカーボンチュープ、(iii)の金属-炭素複合体、及び(ii)のナノフレークカーボンチュープについてこの順に説明する。

#### 【0046】

##### <アモルファスナノスケールカーボンチュープ>

アモルファスナノスケールカーボンチュープは、WO00/40509（特許第3355442号=上記特許文献5）に記載されており、カーボンからなる主骨格を有し、直径が0.1~1000nmであり、アモルファス構造を有するナノスケールカーボンチュープであって、直線状の形態を有し、X線回折法（入射X線：CuK $\alpha$ ）において、ディフラクトメーター法により測定される炭素網平面（002）の平面間隔（d002）が3.54Å以上、特に3.7Å以上であり、回折角度（2θ）が25.1度以下、特に24.1度以下であり、2θバンドの半値幅が3.2度以上、特に7.0度以上であることを特徴とするものである。30

#### 【0047】

該アモルファスナノスケールカーボンチュープは、マグネシウム、鉄、コバルト、ニッケル等の金属の塩化物の少なくとも1種からなる触媒の存在下で、分解温度が200~900℃である熱分解性樹脂、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール等を、励起処理することにより得られる。40

#### 【0048】

出発原料としての熱分解性樹脂の形状は、フィルム状乃至シート状、粉末状、塊状などの任意の形状であって良い。例えば、基板上に薄膜化アモルファスナノスケールカーボンチュープを形成させた炭素材料を得る場合には、基板上に熱分解性樹脂を塗布あるいは載置した状態で、適切な条件下に励起処理すればよい。

#### 【0049】

該励起処理としては、例えば、不活性雰囲気中、好ましくは450~1800℃程度の温度域でかつ原料の熱分解温度以上で加熱する、室温~3000℃程度の温度域でかつ原料の熱分解温度以上のプラズマ処理する等の処理が例示できる。

## 【0050】

本発明で使用するアモルファスナノスケールカーボンチューブは、アモルファス構造（非晶質構造）を有するナノスケールのカーボンナノチューブで、中空直線状であり、細孔が高度に制御されている。その形状は、主に円柱、四角柱などであり、先端の少なくとも一方が、キャップを有していない（開口している）場合が多い。先端が閉口している場合には、形状がフラット状である場合が多い。

## 【0051】

該アモルファスナノスケールカーボンチューブの外径は、通常1～1000nm程度の範囲にあり、好ましくは1～200nm程度の範囲にあり、より好ましくは、1～100nm程度の範囲にある。そのアスペクト比（チューブの長さ／直径）は2倍以上であり、好ましくは5倍以上である。

10

## 【0052】

ここで、「アモルファス構造」とは、規則的に配列した炭素原子の連続的な炭素層からなる黒鉛質構造ではなく、不規則な炭素網平面からなる炭素質構造を意味し、多数の微細なグラフェンシートが不規則に配列し、原子の配列が不規則になっている。代表的な分析手法である透過型電子顕微鏡(TEM)による像からは、本発明による非晶質構造のナノスケールカーボンチューブは、炭素網平面の平面方向の広がりがアモルファスナノスケールカーボンチューブの直径の1倍より小さいものと規定できる。従って、アモルファスナノスケールカーボンチューブの壁部の最外面を構成する炭素網面の長さは、20nm未満、特に5nm未満である。

20

## 【0053】

非晶質炭素は一般的にはX線回折を示さないが、プロードな反射を示す。黒鉛質構造では、炭素網平面が規則的に積み重なっているので、炭素網平面間隔( $d_{002}$ )が狭くなり、プロードな反射は高角側( $2\theta$ )に移行して、次第に鋭くなり( $2\theta$ バンドの半値幅が狭くなり)、 $d_{002}$ 回折線として観測できるようになる（黒鉛的位置関係で規則正しく積み重なっている場合は $d_{002}=3.354\text{ \AA}$ である）。

30

## 【0054】

これに対し、非晶質構造は、上記のように一般的にはX線による回折を示さないが、部分的に非常に弱い干渉性散乱を示す。X線回折法(入射X線=CuK $\alpha$ )において、ディフラクтомーター法により測定される本発明によるアモルファスナノスケールカーボンチューブの理論的な結晶学的特性は、以下の様に規定される：炭素網平面間隔( $d_{002}$ )は、3.54 $\text{\AA}$ 以上であり、より好ましくは3.7 $\text{\AA}$ 以上である；回折角度( $2\theta$ )は、25.1度以下であり、より好ましくは24.1度以下である；前記 $2\theta$ バンドの半値幅は、3.2度以上であり、より好ましくは7.0度以上である。

30

## 【0055】

典型的には、本発明で使用するアモルファスナノスケールカーボンチューブは、X線回折による回折角度( $2\theta$ )が18.9～22.6度の範囲内にあり、炭素網平面間隔( $d_{002}$ )は3.9～4.7 $\text{\AA}$ の範囲内にあり、 $2\theta$ バンドの半値幅は7.6～8.2度の範囲内にある。

## 【0056】

本発明のアモルファスナノスケールカーボンチューブの形状を表す一つの用語である「直線状」なる語句は、次のように定義される。すなわち、透過型電子顕微鏡によるアモルファスナノスケールカーボンチューブ像の長さをLとし、そのアモルファスナノスケールカーボンチューブを伸ばした時の長さをL<sub>0</sub>とした場合に、L/L<sub>0</sub>が0.9以上となる形状特性を意味するものとする。

40

## 【0057】

かかるアモルファスナノスケールカーボンチューブのチューブ壁部分は、あらゆる方向に配向した複数の微細な炭素網平面（グラフェンシート）からなる非晶質構造であり、これらの炭素網平面の炭素平面間隔により、活性点を有するためか、媒体である熱可塑性ポリマー樹脂または熱硬化性ポリマー樹脂との相性に優れているという利点を有する。

## 【0058】

50

### <金属-炭素複合体>

本発明で使用する上記金属-炭素複合体は、上記金属又は合金が、ナノスケールカーボンチューブ内空間部の全長に亘って、即ち、チューブ内空間部の100%の範囲に完全に充填されているものではなく、上記金属又は合金がそのチューブ内空間部の10~90%の範囲に充填されている（即ち、部分的に充填されている）ことを特徴とするものである。

#### 【0059】

壁部は、パッチワーク状ないし張り子状（いわゆるpaper mache状）のナノフレークカーボンチューブである。本願特許請求の範囲及び明細書において、「ナノフレークカーボンチューブ」とは、フレーク状の黒鉛シートが複数枚（通常は多数）パッチワーク状ないし張り子状（paper mache状）に集合して構成されている、黒鉛シートの集合体からなる炭素製チューブを指す。10

#### 【0060】

このナノフレークカーボンチューブは、一枚の黒鉛シートが円筒状に閉じた単層カーボンナノチューブ（シングルウォールカーボンナノチューブ）や複数枚の黒鉛シートがそれぞれ円筒状に閉じて同心円筒状ないし入れ子状となっている多層カーボンナノチューブ（マルチウォールカーボンナノチューブ）とは全く構造の異なるチューブ状炭素材である。20

#### 【0061】

また、チューブ内空間部に内包される金属は、一種類の金属であっても合金であってもよい。チューブ内空間部に内包される金属としては、鉄、ニッケル、コバルト等が例示できる。また、チューブ内空間部に内包される合金としては、上記金属の2種以上からなる合金、例えば、鉄ニッケル合金、鉄コバルト合金、ニッケルコバルト合金、鉄ニッケルコバルト合金等の金属同士の合金を例示できる。また、鉄、ニッケル、コバルト等の金属又はこれら金属の合金に炭素が含まれた合金、又は、炭化鉄、炭化ニッケル、炭化コバルト等も例示できる。これらのうちでも、鉄又は炭化鉄が好ましい。20

#### 【0062】

本発明で使用する金属内包カーボンチューブは、(a)ナノフレークカーボンチューブと(b)内包金属又は合金（好ましくは、鉄又は炭化鉄）とからなるものであり、該カーボンチューブ内空間部（即ち、チューブ壁で囲まれた空間）の実質上全てが充填されているのではなく、該空間部の一部、より具体的には10~90%程度、特に80~80%程度、好ましくは40~70%程度が内包金属又は合金（好ましくは、炭化鉄又は鉄）により充填されている。以下、炭化鉄又は鉄を内包するカーボンチューブを「鉄-炭素複合体」という。かかる鉄-炭素複合体は、特開2002-338220号に記載されている。30

#### 【0063】

かかる鉄-炭素複合体は、特開2002-338220号に記載されている製造法に従って、

(1)不活性ガス雰囲気中、圧力を $10^5\text{ Pa} \sim 200\text{ kPa}$ に調整し、反応炉内の酸素濃度を、反応炉容積をA（リットル）とし酸素量をB（Ncc）とした場合の比B/Aが $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-1}$ となる濃度に調整して、反応炉内でハロケン化鉄を600~900℃まで加熱する工程、及び40

(2)上記反応炉内を不活性ガス雰囲気とし、圧力を $10^5\text{ Pa} \sim 200\text{ kPa}$ に調整し、熱分解性炭素源を導入して600~900℃で加熱処理を行う工程を含む製造方法により得られる。

#### 【0064】

以下本発明の鉄又は炭化鉄内包カーボンチューブ（鉄-炭素複合体）について説明する。

#### 【0065】

本発明で使用する鉄-炭素複合体においては、炭素部分は、製造工程(1)及び(2)を行った後、特定の速度で冷却するとナノフレークカーボンチューブとなり、製造工程(1)及び(2)を行った後、不活性気体中で加熱処理を行い、特定の冷却速度で冷却することにより、50

入れ子構造の多層カーボンナノチューブとなる。

【0066】

<(a 1) ナノフレークカーボンチューブ>

本発明のナノフレークカーボンチューブと炭化鉄又は鉄からなる鉄-炭素複合体は、典型的には円柱状であるが、そのような円柱状の鉄-炭素複合体（後述の参考例2で得られたもの）の長手方向にほぼ垂直な断面の透過型電子顕微鏡(TEM)写真を図6に示し、側面のTEM写真を図2に示す。

【0067】

また、図7の(a 1)にそのような円柱状のナノフレークカーボンチューブのTEM像の模式図を示す。図7の(a 1)において、100は、ナノフレークカーボンチューブの長手方向のTEM像を模式的に示しており、200は、ナノフレークカーボンチューブの長手方向にほぼ垂直な断面のTEM像を模式的に示している。

10

【0068】

本発明で使用する鉄-炭素複合体を構成するナノフレークカーボンチューブは、代表的には、中空円筒状の形態を有し、その断面をTEM観察した場合、弧状グラフェンシート像が同心円状に集合しており、弧状グラフェンシート像がいくつか集まって、不連続な環を形成しており、また、その長手方向をTEMで観察した場合、略直線状のグラフェンシート像が、長手方向にほぼ並行に多層状に配列しており、個々のグラフェンシート像は、長手方向全長にわたりて連続しておらず（長手方向全長よりも短く）、いくつかの短いグラフェンシート像が集まって、不連続な略直線状の像をチューブ長手方向全長に亘って形成しているという特徴を有している。

20

【0069】

本発明で使用する鉄-炭素複合体を構成しているナノフレークカーボンチューブは、図6及び図7の(a 1)の200から明らかなように、その長手方向にほぼ垂直な断面をTEM観察した場合、多数の弧状グラフェンシート像が同心円状（多層構造のチューブ状）に集合しているが、個々のグラフェンシート像は、例えば210、214に示すように、完全に閉じた連続的な環を形成しておらず、途中で途切れたり不連続な環を形成している。一部のグラフェンシート像は、211に示すように、分岐している場合もある。不連続点においては、一つの不連続環を構成する複数の弧状TEM像は、図7の(a 1)の222に示すように、層構造が部分的に乱れている場合もあれば、223に示すように隣接するグラフェンシート像との間に間隔が存在している場合もあるが、TEMで観察される多数の弧状グラフェンシート像は、全体として、多層状のチューブ構造を形成している。

30

【0070】

また、図2及び図7の(a 1)の100から明らかなように、ナノフレークカーボンチューブの長手方向をTEMで観察した場合、多数の略直線状のグラフェンシート像が本発明で使用する鉄-炭素複合体の長手方向にほぼ並行に多層状に配列しているが、個々のグラフェンシート像110は、鉄-炭素複合体の長手方向全長にわたりて連続しておらず、途中で不連続となっている。一部のグラフェンシート像は、図7の(a 1)の111に示すように、分岐している場合もある。また、不連続点においては、層状に配列したTEM像のうち、一つの不連続層のTEM像は、図7の(a 1)の112に示すように、隣接するグラフェンシート像と少なくとも部分的に重なり合っている場合もあれば、113に示すように隣接するグラフェンシート像と少し離れている場合もあるが、多数の略直線状のTEM像が、全体として多層構造を形成している。

40

【0071】

かかる本発明のナノフレークカーボンチューブの構造は、従来の多層カーボンナノチューブと大きく異なっている。即ち、図7の(a 2)の400に示すように、入れ子構造の多層カーボンナノチューブは、その長手方向に垂直な断面のTEM像が、410に示すように、完全な円形のTEM像となっている同心円状のチューブであり、且つ、図7の(a 2)の300に示すように、その長手方向の全長にわたりて連続する直線状グラフェンシート像310等が平行に配列している構造（同心円筒状ないし入れ子状の構造）である。

50

## 【0072】

以上より、詳細は未だ完全には解明されていないが、本発明で使用する鉄－炭素複合体を構成するナノフレークカーボンチューブは、フレーク状のグラフェンシートが多数パッチワーク状ないし張り子状に重なり合って全体としてチューブを形成しているようにみえる。

## 【0073】

本発明で使用する鉄－炭素複合体を構成しているナノフレークカーボンチューブをTEM観察した場合において、その長手方向に配向している多数の略直線状のグラフェンシート像に関し、個々のグラフェンシート像の長さは、通常、2～500nm程度、特に10～100nm程度である。即ち、図7の(a1)の100に示されるように、110で示される略直線状のグラフェンシートのTEM像が多数集まってナノフレークカーボンチューブの壁部のTEM像を構成しており、個々の略直線状のグラフェンシート像の長さは、通常、2～500nm程度、特に10～100nm程度である。10

## 【0074】

このように、鉄－炭素複合体を構成しているナノフレークカーボンチューブの最外面を構成する炭素網面の長さは、500nm以下であり、特に2～500nm、特に10～100nmである。

## 【0075】

本発明で使用する鉄－炭素複合体を構成するナノフレークカーボンチューブの壁部の炭素部分は、上記のようにフレーク状のグラフェンシートが多数長手方向に配向して全体としてチューブ状となっているが、X線回折法により測定した場合に、炭素網面間の平均距離( $d_{002}$ )が0.34nm以下の黒鉛質構造を有するものである。20

## 【0076】

また、本発明で使用する鉄－炭素複合体のナノフレークカーボンチューブからなる壁部の厚さは、75nm以下、特に1～40nm程度、好みしくは1～30nm程度であって、全長に亘って実質的に均一である。

## 【0077】

## &lt;(b)内包されている炭化鉄又は鉄&gt;

本明細書において、上記カーボンチューブ内空間部の炭化鉄又は鉄による充填率(10～90%)は、本発明により得られた鉄－炭素複合体を透過型電子顕微鏡で観察し、各カーボンチューブの空間部(即ち、カーボンチューブのチューブ壁で囲まれた空間)の像の面積に対する、炭化鉄又は鉄が充填されている部分の像の面積の割合である。30

## 【0078】

炭化鉄又は鉄の内包形態は、カーボンチューブ内空間部に連続的に内包されている形態、カーボンチューブ内空間部に断続的に内包されている形態等があるが、基本的には断続的に内包されている。従って、本発明で使用する鉄－炭素複合体は、金属内包炭素複合体ないし鉄化合物内包炭素複合体、炭化鉄又は鉄内包炭素複合体とも言うべきものである。

## 【0079】

また、本発明で使用する鉄－炭素複合体に内包されている炭化鉄又は鉄は、カーボンチューブの長手方向に配向しており、結晶性が高く、炭化鉄又は鉄が充填されている範囲のTEM像の面積に対する、結晶性炭化鉄又は鉄のTEM像の面積の割合(以下「結晶化率」という)は、一般に、90～100%程度、特に95～100%程度である。40

## 【0080】

内包されている炭化鉄又は鉄の結晶性が高いことは、本発明鉄－炭素複合体の側面からTEM観察した場合、内包物のTEM像が格子状に配列していることから明らかであり、電子線回折において明確な回折パターンが得られることからも明らかである。

## 【0081】

また、本発明で使用する鉄－炭素複合体に炭化鉄又は鉄が内包されていることは、電子顕微鏡、EDX(エネルギー分散型X線検出器)により容易に確認することができます。

## 【0082】

## &lt;鉄-炭素複合体の全体形状&gt;

本発明で使用する鉄-炭素複合体は、湾曲が少なく、直線状であり、壁部の厚さが全長に亘ってほぼ一定の均一厚さを有しているので、全長に亘って均質な形状を有している。その形状は、柱状で、主に円柱状である。

## 【0083】

本発明による鉄-炭素複合体の外径は、通常、1~150nm程度、特に3~100nm程度の範囲にあり、好ましくは5~80nm程度の範囲にある。チューブの長さ(L)の外径(D)に対するアスペクト比(L/D)は、5~10000程度であり、特に10~1000程度である。

## 【0084】

本発明で使用する鉄-炭素複合体の形状を表す一つの用語である「直線状」なる語句は、次のように定義される。即ち、透過型電子顕微鏡により本発明で使用する鉄-炭素複合体を含む炭素質材料を200~2000nm四方の範囲で観察し、像の長さをWとし、該像を直線状に伸ばした時の長さをWOとした場合に、比W/WOが、0.8以上、特に、0.9以上となる形状特性を意味するものとする。

## 【0085】

本発明で使用する鉄-炭素複合体は、バルク材料としてみた場合、次の性質を有する。即ち、本発明では、上記のようなナノフレークカーボンチューブのチューブ内空間部の10~90%の範囲に鉄または炭化鉄が充填されている鉄-炭素複合体は、顕微鏡観察によりからうじて観察できる程度の微量ではなく、多数の該鉄-炭素複合体を含むバルク材料であって、鉄-炭素複合体を含む炭素質材料、或いは、炭化鉄又は鉄内包炭素質材料ともいうべき材料の形態で大量に得られる。

## 【0086】

後述の参考例2で製造されたナノフレークカーボンチューブとそのチューブ内空間に部分充填された炭化鉄からなる本発明炭素質材料の電子顕微鏡写真を、図3に示す。

## 【0087】

図3から判るように、本発明で使用する鉄-炭素複合体を含む炭素質材料においては、基本的にはほとんど全ての(特に99%又はそれ以上の)カーボンチューブにおいて、その空間部(即ち、カーボンチューブのチューブ壁で囲まれた空間)の10~90%の範囲に炭化鉄又は鉄が充填されており、空間部が充填されていないカーボンチューブは実質上存在しないのが通常である。但し、場合によっては、炭化鉄又は鉄が充填されていないカーボンチューブも微量混在することがある。

## 【0088】

また、本発明の炭素質材料においては、上記のようなカーボンチューブ内空間部の10~90%に鉄または炭化鉄が充填されている鉄-炭素複合体が主要構成成分であるが、本発明の鉄-炭素質複合体以外に、スズ等が含まれている場合がある。そのような場合は、本発明の鉄-炭素質複合体以外の成分を除去して、本発明の炭素質材料中の鉄-炭素質複合体の純度を向上させ、実質上本発明で使用する鉄-炭素複合体のみからなる炭素質材料を得ることもできる。

## 【0089】

また、従来の顕微鏡観察で微量確認し得るに過ぎなかつた材料とは異なり、本発明で使用する鉄-炭素複合体を含む炭素質材料は大量に合成できるので、その重量を容易に1mg以上とすることができます。後述する本発明製法をスケールアップするか又は何度も繰り返すことにより本発明の該材料は無限に製造できる。

## 【0090】

本発明炭素質材料は、該炭素質材料1m<sup>2</sup>に対して25mm<sup>2</sup>以上の照射面積で、Cu K $\alpha$ のX線を照射した粉末X線回折測定において、内包されている鉄または炭化鉄に帰属される40°<2θ<50°のピークの中で最も強い積分強度を示すピークの積分強度をI<sub>a</sub>とし、カーボンチューブの炭素網面間の平均距離(d002)に帰属される26°<2θ<27°のピークの積分強度I<sub>b</sub>とした場合に、I<sub>a</sub>のI<sub>b</sub>に対する比R(=I<sub>a</sub>/I<sub>b</sub>)

10

20

30

40

50

b)が、0.35~5程度、特に0.5~4程度であるのが好ましく、より好ましくは1~3程度である。

#### 【0091】

本願特許請求の範囲及び明細書において、上記Ia/Ibの比をR値と呼ぶ。このR値は、本発明で使用する鉄-炭素複合体を含む炭素質材料を、X線回折法において $25\text{ mm}^2$ 以上のX線照射面積で観察した場合に、炭素質材料全体の平均値としてピーク強度が観察されるために、TEM分析で測定できる1本の鉄-炭素複合体における内包率ないし充填率ではなく、鉄-炭素複合体の集合物である炭素質材料全体としての、炭化鉄又は鉄充填率ないし内包率の平均値を示すものである。

#### 【0092】

尚、多数の本発明鉄-炭素複合体を含む炭素質材料全体としての平均充填率は、TEMで複数の視野を観察し、各視野で観察される複数の鉄-炭素複合体における炭化鉄又は鉄の平均充填率を測定し、更に複数の視野の平均充填率の平均値を算出することによって求めることができる。かかる方法で測定した場合、本発明で使用する鉄-炭素複合体からなる炭素質材料全体としての炭化鉄又は鉄の平均充填率は、10~90%程度、特に40~70%程度である。

#### 【0093】

また、本発明においては、ハロゲン化鉄に代えて、例えば、(イ)ニッケル、コバルト等からなる群から選ばれる金属のハロゲン化物、又は、(ロ)上記(イ)の金属のハロゲン化物と他の金属(例えば鉄)のハロゲン化物との混合物を用いて、上記鉄-炭素複合体の製造法と同様にして、上記(イ)のニッケル、コバルトなどからなる群から選ばれる金属、又は、上記(ロ)の混合物の構成元素からなる合金、又は、上記ニッケル、コバルト等の炭化物が、ナノフレークカーボンチューブのチューブ内空間部の10~90%の範囲に存在している金属-炭素複合体を得ることができます。

#### 【0094】

##### <ナノフレークカーボンチューブ>

上記の金属がナノフレークカーボンチューブのチューブ内空間に部分内包されている金属-炭素複合体を酸処理することにより、内包されている金属を溶解除去され、チューブ内空間部に金属が存在しない中空のナノフレークカーボンチューブを得ることができます。酸としては、塩酸、硝酸等を例示でき、その濃度は1~10重量%程度のものが好ましい。酸処理方法としては、種々の方法により行うことが可能であるが、例えば、1規定の塩酸500mlに対し金属-炭素複合体5gを室温で24時間し、終了後はエタノールで洗浄することにより、中空のナノフレークカーボンチューブを単離することができます。

#### 【0095】

この酸処理によってもナノフレークカーボンチューブの基本的構成は特に変化を受けない。よって、チューブ内空間部に金属が存在しない中空のナノフレークカーボンチューブにおいても、その最外面を構成する炭素網面の長さは、500nm以下であり、特に2~500nm、特に10~100nmである。

#### 【0096】

##### 樹脂

本発明の樹脂組成物に用いられる樹脂は、樹脂組成物のマトリックス高分子となり得るものであれば特に限定はなく、熱可塑性樹脂或いは熱硬化性樹脂のいずれでもよい。

#### 【0097】

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアセタール、熱可塑性ポリウレタンエラストマー、アクリル系樹脂、ポリフェニレン系樹脂、フッ素樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルビロидン、セルロース誘導体、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート

樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、グアナミン樹脂等が挙げられる。

【0098】

ポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン等が例示される。

【0099】

ポリスチレン系樹脂としては、公知のものが使用でき、市販品としては、例えば、スタイロン（旭化成工業社製）、エスプライト（昭和電工、住友化学社製）、エスチレン（新日鐵化学社製）等が例示される。

【0100】

ポリアミド系樹脂としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン11、ナイロン12が例示される。

【0101】

ポリエーテルイミドとしては、公知のものが使用でき、市販品としては、例えば、ウルテム（エンジニアリングプラスチックス社製）等が例示される。

【0102】

ポリアミドイミドとしては、公知のものが使用でき、市販品としては、例えば、トーロン（三菱化成工業社製）等が例示される。

【0103】

ポリエステル系樹脂としては、ポリアリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等が例示される。ポリブチレンテレフタレートとしては、バロックス（エンジニアリングプラスチックス社製）、スミコンFM（住友ペークライト社製）などが例示される。

【0104】

ポリカーボネート系樹脂としては、公知のものが使用でき、市販品としては、例えば、タフロン（出光石油化学社製）、パンライト（帝人化成社製、パンライトL-1225）、マクロロン（バイエルジャパン社製）、ユーピロン（三菱ガス化学社製）等が例示される。

【0105】

ポリアセタール系樹脂としては、公知のものが使用でき、市販品としては、例えば、テック（旭化成工業社製）、デルリン（デュポンジャパン社製、ジュラコン（ポリプラスチック社製）等が例示される。

【0106】

熱可塑性ポリウレタンエラストマーとしては、公知のものが使用でき、市販品としては、例えば、ペレセン（エム・ディー化成社製）、デスマバン（住友バイエルウレタン社製）、パンデックス（大日本インキ化学工業社製）等が例示される。

【0107】

ポリフェニレン系樹脂としては、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂等が例示される。

【0108】

セルロース誘導体としては、アルキルセルロース、ニトロセルロース、アセチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース（HPC-SL、日本曹達社製）、アミロース等が例示される。

【0109】

熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、グアナミン樹脂等が挙げられる。

【0110】

フェノール樹脂としては、ノボラック、レゾール、アルキルフェノール等が例示される

10

20

30

40

50

## 【0111】

尿素樹脂としては、尿素とアルデヒド（特に、ホルムアルデヒド）との反応により得られる公知の樹脂が広く使用でき、また、例えば、ダイヨーライトU（太陽樹脂工業社製）、リードライト（台和化学工業社製）等の市販品を使用することもできる。

## 【0112】

メラミン樹脂としては、メラミンとアルデヒド（特に、ホルムアルデヒド）との反応により得られる公知の樹脂が広く使用でき、また、例えば、イヨーライトM（太陽樹脂工業社製）、リードライトメラミン（台和化学工業社製）等の市販品を使用することもできる。

10

## 【0113】

アルキド樹脂としては、フタル酸などの多価アルコールとグリセリンなどの多価カルボン酸との重縮合物を主成分とし、必要に応じて各種の乾性油や脂肪酸で変性した公知の樹脂が広く使用でき、また、例えば、アラキード（荒川化学工業社製）、フジキッド（富士化成工業社製）等の市販品を使用することもできる。

## 【0114】

アクリル樹脂としては、アクリル酸エステル、特に低級アルキルエステルの重合体、メタクリル酸エステル、特に低級アルキルエステルの重合体、該アクリル酸エステル及び／又は該メタクリル酸エステルを主成分とし他のコモノマー（例えば、ステレン、メチルスチレン、マレイン酸等）を1種又は2種以上を共重合してなる共重合体等）の公知の樹脂が使用でき、例えば、アクリベット（三菱レイヨン社製）、デルベット（旭化成工業社製）、パラベット（協和ガス化学工業社製）等の市販品を使用することもできる。

20

## 【0115】

不飽和ポリエステル樹脂としては、例えば、マレイン酸、フマル酸などの不飽和ジカルボン酸と二価アルコール（エチレングリコール、プロピレングリコール等）とを縮重合してなる公知の樹脂が広く使用でき、例えば、スミコン（住友ペークライト社製）、パイログラス（東洋紡社製）、ニトロン（日東電工社製）等の市販品を使用することもできる。

30

## 【0116】

シアリルフタレート樹脂としては、公知のものが使用でき、市販品としては、例えば、スタンドライト（日立化成工業社製）、ニチダップ（日本合成化工社製）等が例示される。

## 【0117】

エポキシ樹脂としては、公知のものが使用でき、市販品としては、例えば、アクメライト（日本合成化工社製）、KMCシリーズ（信越化学）等が例示される。

## 【0118】

シリコーン樹脂としては、公知のものが使用でき、市販品としては、例えば、シリコーンモールディングコンパウンド（信越化学工業社製）、TEQ（東芝シリコーン社製）等が例示される。

40

## 【0119】

ポリウレタン樹脂としては、公知のものが使用でき、市販品としては、例えば、ハイキャスト（エッチ・アンド・ケー社製）、クインネット（日本セオン社製）、コロネット（日本ポリウレタン社製）等が例示される。

## 【0120】

グアナミン樹脂としては、アセトグアナミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等が例示される。

## 【0121】

また、上記の樹脂は、光硬化性樹脂であってもよい。光硬化性樹脂としては、例えば、紫外線硬化性樹脂及び電子線硬化性樹脂のいずれであってもよい。紫外線硬化型樹脂又は電子線硬化型樹脂としては、公知の様々なものが使用でき、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エステル樹脂等があげられる。代表的なものとしては、分子中にアクリロイル基を有

50

する紫外線硬化型樹脂であり、エポキシアクリレート系、ウレタンアクリレート系、ポリエステルアクリレート系、ポリオールアクリレート系のオリゴマー、ポリマーと单官能・2官能・あるいは多官能重合性(メタ)アクリル系モノマー、例えばテトラヒドロフルフリルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリアロビレングリコールジアクリレート、トリメチロールアロバントリアクリレート、ペンタエリトリトルトリアクリレート、ペンタエリトリトルテトラアクリレートなどのモノマー、オリゴマー、ポリマーなどの混合物が使用される。なお、光硬化性樹脂には、通常配合される光重合開始剤等を配合してもよい。

## 【0122】

また、本発明の樹脂組成物で用いられる樹脂は、高分子共重合体であってもよい。該共重合体は特に限定はなく、ランダム共重合体、交互共重合体、プロック共重合体、グラフト共重合体等のいずれであってよい。共重合体としては、アイオノマー(エチレン、メタクリル酸、金属カチオン)、EES(エチレン、アクリル酸エチル)、AAS(アクリルゴム、アクリロニトリル、ステレン)、AS(ステレン、アクリロニトリル)、ACS(アクリロニトリル、エチレン酢ビコポリマー(エチレン、酢酸ビニル)、ABS(アクリロニトリル、ブタジエン、ステレン)等が例示される。

## 【0123】

本発明の樹脂組成物及び樹脂成形体で用いられる樹脂は、上記からなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂を用いることができる。

## 【0124】

上記の樹脂のうち好ましいものとしては、その用途によって異なるが、一般的には、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ABS系樹脂、セルロース誘導体等が挙げられる。また、100℃以上での耐熱用としては、ポリフェニレン系樹脂、ポリカーボネート樹脂などが好適に用いられる。

## 【0125】

本発明の樹脂組成物、樹脂成形体及びそれらの製造方法

本発明の樹脂組成物及び樹脂成形体は、前記樹脂を高分子マトリックスとして含有し、該高分子マトリックスとしての樹脂中に前記ナノスケールカーボンチューブを含有するものであり、樹脂組成物及び樹脂成形体は、ナノスケールカーボンチューブの凝集物を実質的に含有しておらず、個々のナノスケールカーボンチューブが樹脂組成物全体及び樹脂成形体全体に亘って均一に分散していることを特徴とする。

## 【0126】

本発明の樹脂組成物及び樹脂成形体は、必ずしも導電性ないし制電性である必要はないが、導電性ないし制電性であるのが好ましい。

## 【0127】

本発明で使用するナノスケールカーボンチューブは、製造した状態では、一本一本バラバラの状態で存在しているものもあるが、多くのチューブは、(一次粒子に対する二次粒子のように)多数本のチューブが絡み合った多数の凝集体として存在している。

## 【0128】

ナノスケールカーボンチューブは、かかる凝集物の形態であるにもかかわらず、前記のように樹脂や溶媒との親和性が高いためか、本発明に従って、樹脂に配合したり、樹脂を溶媒に溶解させた溶液に添加混合すると、凝集物が解きほぐれて、基本的に個々のナノスケールカーボンチューブ一本一本の状態にまで均一分散するという驚くべき事実を本発明者らは見出したものである。しかし、個々のナノスケールカーボンチューブは、完全に離れてバラバラの状態で存在するのではなく、樹脂組成物及び樹脂成形体の全体に亘って、チューブ相互が相互に接触ないし接近した状態にある。このことは、本発明に従ってナノスケールカーボンチューブを樹脂に配合した成形体に導電性が認められることから、また、走査型電子顕微鏡での観察から確認された。

## 【0129】

10

20

30

40

50

樹脂中のナノスケールカーボンチューブの分散は、電子顕微鏡又は光学顕微鏡（約倍率800倍程度）で樹脂中のナノスケールカーボンチューブの凝集物を観測することにより確認することができる。本発明の樹脂組成物におけるナノスケールカーボンチューブの分散状態を示す透過型電子顕微鏡写真を、図8及び図9に示す（後記実施例11参照）。

#### 【0180】

図8及び図9からも明らかのように、本発明の樹脂組成物及び樹脂成形体は、樹脂中でナノスケールカーボンチューブが実質上、凝集したり、絡み合っておらず、凝集物が実質的に含まれておらず、樹脂組成物及び樹脂成形体の全体に亘って、相互に接触ないし接近した状態にあり、そのため、系全体に亘って電荷の移動が可能となると思われる。このことは、本発明に従って得られる樹脂組成物及び樹脂成形体（被膜の形態をしている導電層ないし帯電防止層を含む）が導電性を示すことからも支持される。10

#### 【0181】

特に、本発明の導電性樹脂組成物、導電性樹脂成形体においては、また後述の導電層ないし制電層、帯電防止膜などにおいては、例えば、上記図8及び図9からも明らかのように、均一に分散しているナノスケールカーボンチューブは、相互に接触又は接近した状態で存在している。本願特許請求の範囲及び明細書において、「相互に接触又は接近した状態」とは、隣り合うナノスケールカーボンチューブどうしが接触又は接近した状態、ないし、あるナノスケールカーボンチューブとその直近のナノスケールカーボンチューブとが接触又は接近している状態を指すものとする。

#### 【0182】

樹脂中の前記ナノスケールカーボンチューブの分散状態について更に説明すると、ナノスケールカーボンチューブの分散は、ランダムな分散であり、配向性を有しておらず、系全体に亘って均一に分散している。また、樹脂中には、ナノスケールカーボンチューブの凝集物が実質的に含まれていない。

ここで、本願特許請求の範囲及び明細書において、樹脂組成物、樹脂成形体、導電層ないし制電層、帯電防止膜等に関して、「凝集物を実質的に含有していない」とは、次の分散状態(d1)又は(d2)を指すものとする。

#### 【0183】

(d1)：ナノスケールカーボンチューブの凝集物が全く存在せず、個々のナノスケールカーボンチューブが、樹脂組成物、樹脂成形体、導電層ないし制電層、帯電防止膜等の全体に亘って均一に分散しており、あるナノスケールカーボンチューブとそれに隣り合うナノスケールカーボンチューブとの間には樹脂が存在している状態、又は、30

(d2)：ナノスケールカーボンチューブの一部は、凝集物として少量存在し、残りの大多数の個々のナノスケールカーボンチューブが、樹脂組成物、樹脂成形体、導電層ないし制電層、帯電防止膜等の全体に亘って均一に分散しており、あるナノスケールカーボンチューブとそれに隣り合うナノスケールカーボンチューブとの間には樹脂が存在している状態。40

#### 【0184】

上記状態(d2)に関して、ナノスケールカーボンチューブの凝集体のサイズは小さく、通常、その最大粒径は10μm未満、好ましくは5μm未満、より好ましくは2μm未満、さらによろしくは1μm未満である。また、そのような凝集体の存在量は少量であり、本発明の樹脂組成物、樹脂成形体、導電層ないし制電層、帯電防止膜等中のナノスケールカーボンチューブの分散状態を走査型電子顕微鏡で観察した場合に、凝集物の像の面積(a)の観察視野面積(A)に対する百分率( $100 \times a / A$ )を100視野について測定すると、その平均値が一般には10%以下、特に5%以下、よろしくは3%以下、よりよろしくは1%以下という程度の存在割合である。

#### 【0185】

このような電子顕微鏡による観察に関しては、後記実施例15及び図11及び図12に示している。図11及び図12は、本発明で使用する鉄-炭素複合体（鉄を部分内包したナノフレークカーボンチューブ）をポリアセチレンテレフタレートに添加し、混合物を溶融

混練し、押し出し成形して得られたストランドの切片について、走査型電子顕微鏡で100視野を撮影した写真100枚のうちの典型的な写真である。

#### 【0136】

これら写真においては、切片表面（電子顕微鏡観察面）に対してほぼ平行に存在していたナノスケールカーボンチューブチューブは切片作成過程で除去されるために見えていないうが、切片表面（電子顕微鏡観察面）に対して垂直乃至斜めの状態で存在しているナノスケールカーボンチューブはその端部が小さな点として見えており、それらの点の分布が均一であることから、ストランド中でナノスケールカーボンチューブが均一に分散していることが判る。また、ナノスケールカーボンチューブの凝集物はごくわずか観察されるだけであるから、凝集物が実質上存在していないが、又は、少量存在する状態であり、しかもその凝集物サイズも小さいものである。  
10

#### 【0137】

このように本発明においては、ナノスケールカーボンチューブは、樹脂中において、ナノスケールカーボンチューブ凝集物が全く存在しない状態で均一に分散しているか、又は、少量のナノスケールカーボンチューブの凝集物と大多数の均一分散したナノスケールカーボンチューブとの混合状態で存在している。

#### 【0138】

従来、導電性フィラーとして、カーボンナノチューブ等の炭素材料を使用すると、チューブ等の炭素材料はその大多数が凝集しており、個々のチューブにまで別れた状態で分散させることは困難であったが、本発明で使用する前記ナノスケールカーボンチューブを樹脂に分散させると実質的に凝集体が生じない。従って、本発明の樹脂組成物及び樹脂成形体は、従来の樹脂組成物及び樹脂成形体とは全く異なる新規なものである。  
20

#### 【0139】

本発明の樹脂組成物は、各種の方法により製造できるが、一般には、前記ナノスケールカーボンチューブ及び前記樹脂を含有する混合物を、該樹脂のガラス転移温度以上の温度、特に該樹脂が流動性を有している温度において、混練することにより製造できる。必要であれば、前記ナノスケールカーボンチューブと前記樹脂とを混練し、常法に従ってペレット化することもできる。

#### 【0140】

また、本発明の導電性ないし制電性樹脂成形体は、樹脂及びナノスケールカーボンチューブを含有する混合物を溶融混練して成形するか、又は、上記本発明の樹脂組成物を成形することにより製造される。  
30

#### 【0141】

混練方法としては、ニーダー、バンパリータイプミキサー、ヘンシリミキサー、ローター、ホールミル、遊星ミル等の公知の方法を用いることができる。成形方法としては、押出成形、射出成形、圧縮成形、トランスファ成形、吹込成形、T-ダイ法、織糸等の公知の方法を用いることができる。

#### 【0142】

より具体的には、例えば、樹脂を2軸押出機又は単軸押出機中で溶融する際にナノスケールカーボンチューブを添加して溶融混練し、樹脂組成物を製造する。また、溶融樹脂中にナノスケールカーボンチューブを均一に分散させた後、一度ペレット化し、得られたペレット状の樹脂組成物を、押出又は射出成形法により成形する。また、上記のペレット化を経ずに押出又は射出成形法により成形してもよい。  
40

#### 【0143】

上記の製造法で用いられる原料の樹脂の形状は、ペレット状、粉末状、粒子状、塊状、板状等のいずれでもよいが、混練、溶融工程の容易さを考慮すれば、ペレット状、粉末状のものが好ましい。

#### 【0144】

本発明の樹脂組成物におけるナノスケールカーボンチューブの配合量は、広い範囲から選択できるが、一般には、樹脂組成物の全重量に対し、0.1～50重量%、好ましくは  
50

0.5～30重量%、より好ましくは1～20重量%であることが推奨される。

【0145】

配合量が多すぎると、強度や耐衝撃性など樹脂本来の特性が損なわれるなどの問題が生じる傾向がある。また、配合量が少なすぎると、ナノスケールカーボンチューブのネットワークが充分に形成されず充分な導電性ないし制電性が得られない傾向が生じる。

【0146】

溶融温度は用いる樹脂の特性に応じて適宜選択されるが、通常150～350℃程度であればよい。また、押出機の断速度は、通常、10～10000sec<sup>-1</sup>程度であればよい。また、断履歴時間は、通常、60～1200秒程度であればよい。

【0147】

また、本発明の樹脂組成物には、本発明の効果に悪影響を与えない範囲で、必要に応じ各種の添加剤を加えることができる。かかる添加剤としては、可塑剤、安定剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤等が例示される。可塑剤としては、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルアジペート等が、安定剤としては、ステアリン酸鉛、ステアリン酸バリウム、ジアルキルスズラウレート等が、難燃剤としては、リン酸エチル、八口ケン化炭化水素等が、酸化防止剤としては、アルキルフェノール、アルキレンビスフェノール、アルキルフェノールチオエーテル等が、紫外線吸収剤としては、サリチル酸エチル、ベンゾトリニアソール、ヒドロキシベンゾフェノン等が、着色剤としては、カドミウムレッド、チタニウムイエロー、フタロシアニングリーン、コバルトブルー、フタロシアニンブルー等がそれぞれ例示される。該添加剤の配合量は、その添加剤の性質に応じ公知の配合量を適宜選択することができる。

【0148】

上記の成形法により成形された本発明の導電性ないし制電性樹脂成形体は、押出機のダイの形状を選択することにより用途に応じて種々の形状に成形することができる。例えば、ペレット状、纖維状、糸状、シート状、フィルム状、板状、棒状、チューブ状等の各種の形状に成形することができる。

【0149】

本発明の樹脂成形体におけるナノスケールカーボンチューブの含有量は、樹脂組成物又は樹脂成形体の全重量に対し0.1～50wt%程度であればよく、好ましくは0.5～30wt%程度、より好ましくは1～20wt%程度であることが推奨される。

【0150】

また、本発明の樹脂組成物又は樹脂成形体の体積固有抵抗値は、0.01～10<sup>10</sup>Ωcm程度であり、好ましくは0.1～10<sup>9</sup>Ωcm程度、より好ましくは1～10<sup>8</sup>Ωcm程度である。そのため、本発明の導電性ないし制電性樹脂組成物及び導電性ないし制電性樹脂成形体は充分な帯電防止性と熱安定性を有している。

【0151】

なお、体積固有抵抗値は、10<sup>8</sup>Ω以上のものについてはJIS K 6911の規格に基づき、二重リング法を用いて測定し、10<sup>8</sup>Ω以下のものについてはJIS K 7194の規格に基づき、四端子法の条件を用いて測定した。

【0152】

本発明の導電性フィラーであるアモルファスナノスケールカーボンチューブは、CNTのような規則的に配列した炭素原子の連続的な炭素層からなる黒鉛質構造ではなく、それぞれ、不規則な炭素網平面からなる炭素質構造であるため、また、金属-炭素複合体及びナノフレークカーボンチューブは不連続な炭素網面からなるパッチワーク状ないし張り子状構造を有するため、これら導電性フィラーは、いずれも、溶媒や樹脂との親和性が高く、かつ、直線状であるので該カーボンチューブどうしが絡まり合うことがないため樹脂に容易に分散させることができる。

【0153】

また、アモルファスナノスケールカーボンチューブ、ナノフレークカーボンチューブ及び金属-炭素複合体は、上記の樹脂中での分散性が良好であることに加え、直線状である

10

20

30

40

50

ため最短距離で導電ネットワークを形成しており、樹脂への少ない添加量で帯電防止に必要な導電性ないし制電性を得ることができる。

## 【0154】

さらに、本発明の導電性ないし制電性樹脂組成物及び樹脂成形体では、アモルファスナノスケールカーボンチューブ、ナノフレークカーボンチューブ及び金属-炭素複合体の添加量が少ないこと、アモルファスナノスケールカーボンチューブ、ナノフレークカーボンチューブは炭素のみから構成され、また、金属-炭素複合体は炭素壁で金属が囲まれてあり、ナノスケールの纖維状構造を有するので樹脂からの抜け落ちがほとんどないこと等から、パーティクルコンタミネーションの発生を極めて低いレベルまで抑えることができる。

10

## 【0155】

導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物、導電層ないし制電層、帯電防止膜

本発明はまた、導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物、該導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物を基材の表面にコーティングし加熱乾燥又は光硬化させてなる導電性ないし制電性樹脂塗膜（導電層）及びその形成方法、並びに、該導電層からなる帯電防止膜をも提供する。

## 【0156】

## &lt;基材&gt;

本発明の導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物をコーティングする基材としては、コーティング可能な基材であればよく、樹脂、ガラス、金属、木材、紙等が例示される。

20

## 【0157】

また、基材の形状としては、フィルム、シート、板、纖維、各種成形体等のいずれの形状であってもよい。基材として樹脂を用いた場合は、上述した本発明の樹脂組成物及び樹脂成形体のマトリックス高分子として例示されたものを採用しよう。そのうち、コストおよび塗布性の点からアクリル樹脂、エポキシ樹脂、アルキド樹脂、アルキドメラミン樹脂が好ましい。

## 【0158】

## &lt;導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物&gt;

本発明の導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物は、樹脂、ナノスケールカーボンチューブ及び溶媒を主成分とする。

30

## 【0159】

前記のように、本発明の導電性フィラーであるアモルファスナノスケールカーボンチューブ、ナノフレークカーボンチューブおよび金属-炭素複合体は、いずれも、溶媒や樹脂との親和性が高く、かつ、直線状であるので該カーボンチューブどうしが多数絡まり合うことがないため、溶媒や樹脂に容易に分散させることができる。

## 【0160】

例えば、樹脂中の分散は、電子顕微鏡又は光学顕微鏡（約倍率800倍程度）で樹脂中のナノスケールカーボンチューブの凝集物を観測することにより確認することができる。

40

## 【0161】

本発明の導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物は、長期間保存しても、沈降物がなく、分散性に優れている。

## 【0162】

導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物に含まれる樹脂は、上述の樹脂組成物のマトリックス高分子として例示されたものを採用し得る。そのうち、好ましい樹脂としては、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂、アルキド樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、アクリル系樹脂、ポリフェニレン系樹脂、ポ

50

リピニルアルコール、ポリピニルビロリドン、セルロース誘導体等が挙げられる。樹脂の形状としては、粉末状、粒子状、液状、塊状、板状等が例示されるが、コーティング組成物としての溶媒中の溶解性や分散性の点より、粉末状、粒子状、液状のものが好ましい。

#### 【0163】

導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物を構成する溶媒としては、樹脂を溶解し得ると共にナノスケールカーボンチューブを分散させ得る溶媒、中でも得られる樹脂コーティング組成物から得られる皮膜が所定の導電率を示すような溶媒であればよい。例えば親油性の樹脂を用いた場合、親水性のナノスケールカーボンチューブを分散させる溶媒としては、アロビレンクリコールモノメチルエーテル、2-(2-メトキシエトキシ)エタノール、アロビレンクリコールモノメチルエーテルアセテート、3メトキシ3メチル1プロパンなどの一般的な両親媒性溶媒が挙げられる。これらを混合して用いてもよい。

#### 【0164】

導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物を構成する各成分の配合量は、特に限定はないが、樹脂100重量部に対し、ナノスケールカーボンチューブを0.1～100重量部程度（好ましくは、0.5～5重量部程度）、溶媒を0～10000重量部程度、好ましくは25～5000重量部程度とすることが推奨される。一般に溶媒は、コーティング組成物中に存在する樹脂を完全に溶解するに足る量以上の量で使用するのが好ましい。導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物には、これら主成分の他に可塑剤、安定剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、硬化剤等の公知の添加剤を適宜添加してもよい。

10

20

#### 【0165】

本発明の導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物を調製するには、前記樹脂、ナノスケールカーボンチューブ及び溶媒を均一に混合すればよい。均一に混合する方法としては、公知の方法が広く使用できるが、例えば、超音波ホモジナイサー等を用いて均一混合することができる。

#### 【0166】

本発明の導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物においても、前記ナノスケールカーボンチューブは、凝集することなく導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物全体に亘って均一に分散しているか、又は、前記ナノスケールカーボンチューブは、その少量が凝集物を形成し、残りの大部分が導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物全体に亘って均一に分散していることを特徴とする。

30

#### 【0167】

導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物を、基材の表面にコーティングする方法は、基材の形状に応じて公知のコーティング方法を採用することができます。例えば、グラビアコーティング、ロールコーティング、ダイコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング、スピンドルコーティング、スクリーン印刷、刷毛塗り、静電塗装等を採用することができます。また、スクリーン印刷などの方法によりパターンを印刷してもよい。

#### 【0168】

塗膜の加熱乾燥は、公知の方法を用いればよく、通常50～200℃程度で1分～2時間程度乾燥すればよい。光硬化性樹脂を使用したコーティング組成物の場合は、塗膜に紫外線又は電子線を照射することにより硬化させる。紫外線又は電子線の照射時間や照射強度は、紫外線硬化型樹脂又は電子線硬化型樹脂からなる樹脂組成物、樹脂層の厚さによって異なるが、紫外線の場合は、500～3,000mJ/cm<sup>2</sup>程度の紫外線を照射するのが好ましい。電子線の場合は、1～50メガラッド程度照射するのが好ましい。

40

#### 【0169】

##### <導電層及び帯電防止膜>

上記のコーティング工程及び乾燥硬化又は光硬化による硬化工程により、基材上に導電性樹脂塗膜（導電層）ないし制電性樹脂塗膜（制電層）が形成される。

#### 【0170】

乾燥後の導電層ないし制電層の平均厚さは、0.1～100μm程度、好ましくは1～

50

50  $\mu\text{m}$  程度である。導電層ないし制電層が厚すぎると、基材からの剥離が問題となるため好ましくなく、また、薄すぎると必要な導電性ないし制電性が得られないため好ましくない。

#### 【0171】

導電層ないし制電層中のアモルファスナノスケールカーボンチューブの含有量は、導電層ないし制電層中の樹脂100重量部に対し、0.1～100重量部程度、好ましくは0.5～10重量部程度、より好ましくは1～5部程度である。

#### 【0172】

上記本発明の導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物を塗布乾燥して得られる塗膜にあいても、ナノスケールカーボンチューブの凝集物を実質的に含まれておらず、ナノスケールカーボンチューブが塗膜全体に亘って均一に分散している。即ち、該ナノスケールカーボンチューブは、凝集することなく、塗膜全体に亘って均一に分散しているか、又は、該ナノスケールカーボンチューブは、その少量が凝集物を形成し、残りの大部分が塗膜全体に亘って均一に分散しており、更に、均一に分散しているナノスケールカーボンチューブは、相互に接触又は接近した状態で存在していることを特徴とする。10

#### 【0173】

本発明の導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物を塗布乾燥させて得られる導電性ないし制電性樹脂膜を、光学顕微鏡で観察すると、図10(a)～(c)に示すように明瞭な輪郭の凝集物は認められず、フィラーであるナノスケールカーボンチューブが一様に分散していることが判る(後記実施例12～14参照)。これに対して、従来の導電性フィラーであるカーボンナノチューブを樹脂中に分散させた場合は、図10(d)に示すように、フィラーが凝集した明瞭な輪郭を有する凝集物の存在が明らかである(後記比較例9参照)。20

#### 【0174】

また、本発明の導電層ないし制電層の表面固有抵抗値は、 $10^2 \sim 10^{12} \Omega$  程度であり、好ましくは $10^1 \sim 10^{10} \Omega$  程度、より好ましくは $10^1 \sim 10^8 \Omega$  程度である。そのため、本発明の導電性ないし制電性樹脂皮膜は充分な帯電防止性と熱安定性を有している。なお、本発明において表面固有抵抗値は、 $10^6 \Omega$  以上のものについてはJIS K 6911の規格に基づき、二重リング法を用いて測定した。 $10^6 \Omega$  以下のものについてはJIS K 7194の規格に基づき、四端子法を用いて測定した。30

#### 【0175】

本発明の上記導電層は上記のように帯電防止性を有しているので、本発明は、更に、本発明の導電層ないし制電層からなる帯電防止膜を提供するものもある。即ち、本発明は、樹脂及びナノスケールカーボンチューブを含有する帯電防止膜であって、

(A) 該ナノスケールカーボンチューブの最外面を構成する炭素網面の長さが500 nm以下であり、

(B) 導電層ないし制電層が、ナノスケールカーボンチューブの凝集物を実質的に含有しておらず、ナノスケールカーボンチューブが導電層ないし制電層全体に亘って均一に分散しており、

(C) 均一に分散しているナノスケールカーボンチューブは、相互に接触又は接近した状態で存在している40

ことを特徴とする帯電防止膜をも提供するものである。

#### 【0176】

本発明の帯電防止膜においては、含有されるナノスケールカーボンチューブの使用量が少なくて済むので、高い光透過率を達成することも可能である。

#### 【0177】

##### 本発明の樹脂組成物及び導電性樹脂成形体の用途

本発明の導電性ないし制電性樹脂組成物の用途としては、次のものが挙げられる。

#### 【0178】

電子部品の搬送、保管、実装に使用されるキャリアテープ、トレー等は、電子部品への50

静電気放電による電子部品の破損を防止するために帯電防止（導電性ないし制電性）が必要である（表面抵抗率 $10^4\sim10^{10}\Omega$ ）。摩擦により樹脂からフィラーが脱落して生じるパーティクルコンタミネーションは、電子部品など精密さが要求される用途に対しては絶縁不良などの問題となるが、本発明の導電性ないし制電性樹脂組成物は、パーティクルコンタミネーションの発生がほとんどないため、電子部品への帯電防止材として好適に用いることができる。

## 【0179】

中高圧ケーブルの内部半導電シールド（ $1\times10^5\Omega\text{cm}$ 程度以下）および外部半導電シールド（ $5\times10^4\Omega\text{cm}$ 程度以下）は、イオン性不純物が少なく、表面の平滑性が長期使用での絶縁破壊防止のため必要であるので、本発明の導電性ないし制電性樹脂組成物が好適に用いられる。10

## 【0180】

自動車燃料ホースなどを軽量化のために樹脂化した場合、帯電した静電気が火花を発生し、燃料に引火する危険がある。これを防止するため樹脂の導電性ないし制電性が必要である（表面抵抗率 $10^6\sim10^8\Omega$ ）。本発明の導電性ないし制電性樹脂組成物は、導電性ないし制電性を得るためにフィラーの添加が少量で済み柔軟性などの樹脂の物性を損なわないため、ホース状に成形することにより、自動車燃料ホースなどとして好適に用いられる。

## 【0181】

食品、医薬品など粉末の内容物の包装フィルムでは、内容物が熱シールされる部分に付着しシール不良を起こし、内容物を安全に保護できなくなるため、帯電防止が必要である（表面抵抗率 $10^8\sim10^9\Omega$ ）。また、衛生上コンタミネーションなどを避ける必要がある。そのため本発明の導電性ないし制電性樹脂組成物は、フィルム状に成形することにより、食品、医薬品等の包装フィルムとして好適に用いることができる。20

## 【0182】

半導体、バイオ・メディカル関連施設（クリーンルーム）などにおける間仕切り用カーテン、間仕切り板、窓、機械のカバー、作業マットなどのシート類は、帯電防止が必要である（表面抵抗率 $10^6\sim10^8\Omega$ ）とともにパーティクルコンタミネーションがないことが要求される。そのため本発明の導電性ないし制電性樹脂組成物は上記の帯電防止シートとして好適に用いることができる。30

## 【0183】

塗料としては、クリーンルームの壁、天井用のパーテーション、ウェハ搬送システムのトンネルなどは、帯電防止塗装（表面抵抗率 $10^6\sim10^8\Omega$ ）が必要であり、パーティクルコンタミネーションがないことが要求される。そのため本発明の導電性ないし制電性樹脂組成物は帯電防止塗料として好適に用いることができる。

## 【実施例】

## 【0184】

以下に実施例および参考例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にするが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

## 【0185】

## 参考例1

## アモルファスナノスケールカーボンナノチュープの製造

アモルファスナノスケールカーボンナノチュープは以下に示す方法で作製した。

## 【0186】

$60\mu\text{m}\times10\text{mm}\times10\text{mm}$ のPTFEフィルムに無水塩化鉄粉末（粒径 $500\mu\text{m}$ 以下） $10\text{mg}$ を均一に振りかけた後、プラズマ励起した。プラズマ励起の条件は、以下の通りであった：

雰囲気 : アルゴン (Ar)

内圧 : 0.01 torr

投入電力 : 300W

40

50

R F 周波数：13.56MHz。

**【0187】**

反応終了後、アモルファスナノスケールカーボンチューブ（外径：10～60nm、長さ：5～6μm）が形成されたことを、走査電子顕微鏡（SEM）およびX線回折により確認した。

**【0188】**

また、得られたアモルファスナノスケールカーボンチューブのX線回折角度（2θ）は19.1度であり、それから計算される炭素網平面間隔（d002）は4.6Å、2θのバンドの半値幅は8.1度であった。

**【0189】**

参考例2

鉄一炭素複合体の製造

図1に示すような反応装置を使用し、次のようにして本発明の鉄一炭素複合体を得た。図1において、1は反応炉を示し、2は加熱装置を示し、10は磁製ポートを示す。

**【0190】**

工程(1)

無水 $\text{FeCl}_3$ （関東化学株式会社製）0.5gを磁製ポート内に薄く広げて敷き詰める。これを石英管からなる炉内の中間に設置し、炉内を圧力50Paまで減圧する。このとき、真空吸引するラインを取り付けた反応炉端部とは反対側（図1の反応管の左側）から酸素5000PPm含有アルゴンガスを30ml/minの速度で供給する。これにより、反応炉容積をA（リットル）とし、酸素量をB（Ncc）とした場合の比B/Aを、 $2.5 \times 10^{-3}$ とした。次いで、反応温度800℃まで減圧のまま昇温する。

**【0191】**

工程(2)

800℃に到達した時点で、アルゴンを導入し、圧力を $6.7 \times 10^4 \text{ Pa}$ に制御する。一方、熱分解性炭素源として、ベンセン槽にアルゴンガスをバブリングさせて、揮発したベンセンとアルゴンの混合ガスを、反応炉容積1リットル当たり、30ml/minの流速で炉内に導入し、希釈ガスとして、アルゴンガスを20ml/minの流速で導入する。

**【0192】**

800℃の反応温度で30分間反応させ、500℃まで20分で降温後、ヒーターを取り外して20分で室温まで空冷することにより、本発明の鉄一炭素複合体を含む炭素質材料を200m<sup>3</sup>を得た。

**【0193】**

SEM観察の結果から、得られた鉄一炭素複合体は、外径15～40nm、長さ2～3ミクロンで直線性の高いものであった。また、炭素からなる壁部の厚さは、2～10nmであり、全長に亘って実質的に均一であった。また、該壁部は、TEM観察及びX線回折法から炭素網面間の平均距離（d002）が0.34nm以下の黒鉛質構造を有するナノフレークカーボンチューブであることを確認した。

**【0194】**

また、X線回折、EDXにより、上記本発明の鉄一炭素複合体には炭化鉄が内包されていることを確認した。

**【0195】**

得られた本発明の炭素質材料を構成する多数の鉄一炭素複合体を電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、ナノフレークカーボンチューブの空間部（即ち、ナノフレークカーボンチューブのチューブ壁で囲まれた空間）への炭化鉄の充填率が10～80%の範囲の種々の充填率を有する鉄一炭素複合体が混在していた。

**【0196】**

ちなみに、該多数の鉄一炭素複合体のナノフレークカーボンチューブあるいはカーボンナノチューブ内空間部への炭化鉄の平均充填率は40%であった。下記表1に、得られた鉄一炭素複合体のTEM観察像の複数の視野を観察して算出した炭化鉄の平均充填率を示す

10

20

30

40

50

・また、X線回折から算出されたR値は、0.56であった。

【0197】

【表1】

表1

	炭化鉄の充填率 (%)
視野1	45
視野2	40
視野3	35
視野4	35
視野5	45
平均	40

10

本参考例2で得られた炭素質材料を構成する鉄-炭素複合体1本の電子顕微鏡(TEM)写真を図2に示す。

【0198】

本参考例2で得られた炭素質材料における多数の鉄-炭素複合体の存在状態を示す電子顕微鏡(TEM)写真を図3に示す。

【0199】

本参考例2で得られた鉄-炭素複合体1本の電子線回折図を図4に示す。図4から、鮮明な電子回折パターンが観測されており、内包物が高い結晶性を有することが分かる。TEM観察の結果、内包物の結晶化率(炭化鉄が充填されている範囲のTEM像の面積に対する、結晶性炭化鉄のTEM像の面積の割合)は、約100%であった。

【0200】

本参考例2で得られた鉄-炭素複合体を含む炭素質材料(鉄-炭素複合材料の集合物)のX線回折図を図5に示す。

【0201】

本参考例2で得られた鉄-炭素複合体1本を輪切状にした電子顕微鏡(TEM)写真を、図6に示す。

【0202】

図6から判るように、本参考例2で得られた炭素質材料においてはその炭素壁面が、入れ子状でもスクロール状でもなく、パッチワーク状(いわゆる paper mache 状ないし張り子状)になっているように見え、ナノフレークカーボンチューブであった。

【0203】

図6から判るように、本実施例で得られた鉄-炭素複合体を構成しているナノフレークカーボンチューブの形状は、円筒状であり、その長手方向を横切る断面のTEM写真において観察されるグラフェンシート像は、閉じた環状ではなく、不連続点を多数有する不連続な環状であった。

【0204】

また、本発明の鉄-炭素複合体を構成しているナノフレークカーボンチューブをTEM観察した場合において、その長手方向に配向している多数の略直線状のグラフェンシート像に関し、個々のグラフェンシート像の長さは、概ね2~30nmの範囲であった(図2)。

【0205】

さらに、図6のチューブ内1~20までのポイントで測定したEDX測定結果から、炭素:鉄の原子比率は5:5でほぼ均一な化合物が内包されていることが判った。

【0206】

実施例1~5

20

30

40

50

上記参考例1に記載の方法で得られたアモルファスナノスケールカーボンチューブをポリカーボネート（帝人化成社製、パンライトL-1225）に混入させ分散した導電性ないし制電性樹脂組成物を、以下の方法で作製した。

#### 【0207】

熱風循環式乾燥機にて16時間乾燥したポリカーボネートペレットに、アモルファスナノスケールカーボンチューブの含有濃度が樹脂組成物全重量中0.5wt%（実施例1）、1wt%（実施例2）、2wt%（実施例3）、3wt%（実施例4）、5wt%（実施例5）となるようにアモルファスナノスケールカーボンチューブを加えて高速混合により均一に混合した。その後、2軸押出機にて溶融混練した。溶融混練の条件は、断速度500sec<sup>-1</sup>、断履歴時間300secで、溶融温度220～280℃で傾斜させて行った。10

#### 【0208】

Tダイにより厚さ2mmの板状に成形し、体積固有抵抗値、パーティクルコンタミネーションの発生を評価した。

#### 【0209】

体積固有抵抗値は、10<sup>6</sup>Ω以上のものについてはJIS K 6911の規格に基づき、二重リング法（ダイアインスツルメンツ社製、ハイレスターUP）を用いて測定した。10<sup>6</sup>Ω以下のものについてはJIS K 7194の規格に基づき、四端子法（ダイアインスツルメンツ社製、ロレスターGP）を用いて測定した。

#### 【0210】

パーティクルコンタミネーションは、寸法100mm×100mmの試験片を500mLの純水中にて超音波洗浄を1分間行い、1～2μmおよび1μm以下の液中パーティクルをリキッドパーティクルカウンターにて測定した。20

#### 【0211】

また、実施例1～5で得られたフレート中のアモルファスナノスケールカーボンチューブの分散状態を、電子顕微鏡にて観察したところ、アモルファスナノスケールカーボンチューブが均一に分散し、凝集物は実質上含まれていなかった。

#### 【0212】

##### 比較例1～2

実施例1～5と同様の方法でポリカーボネートのみを厚さ2mmの板状にした成形品（比較例1）とアモルファスナノスケールカーボンチューブの代わりにカーボンブラック（バルカンXC-72、キャボット社製）を含有量が20wt%になるように加えて作製した成形品（比較例2）を得た。30

#### 【0213】

得られた成形品について体積固有抵抗値およびパーティクルコンタミネーションの発生を評価した。評価結果を表2に示す。

#### 【0214】

【表2】

	添加量 (wt%)	体積固有抵抗値 (Ω cm)	パーティクルコンタミネーション(pcs/cm <sup>2</sup> )	
			1~2 μm	<1 μm
実施例1	0.5	$3.6 \times 10^8$	<500	8500
実施例2	1.0	$3.4 \times 10^7$	<500	8500
実施例3	2.0	$8.1 \times 10^5$	<500	8500
実施例4	3.0	$3.6 \times 10^4$	<500	8500
実施例5	5.0	$8.0 \times 10^2$	<500	8500
比較例1	0.0	$>9.9 \times 10^{10}$	<500	8500
比較例2	20.0	$2.3 \times 10^4$	6000	78000

表2に示すように実施例1~5では、アモルファスナノスケールカーボンチューブの添加量に応じて体積固有抵抗値が低くなつた。また、いずれも場合もパーティクルコンタミネーションはポリカーボネートのみの場合と同等の量であった。

## 【0215】

比較例1のポリカーボネートのみの場合は、導電性が得られなかつた。比較例2のカーボンブラックを含有させた場合は、カーボンブラックを20wt%添加したが、アモルファスナノスケールカーボンチューブを8wt%添加した場合とほぼ同等の体積固有抵抗値であった。また、1桁以上多いパーティクルコンタミネーションが発生した。

## 【0216】

## 実施例6~10

基材表面に樹脂及びアモルファスナノスケールカーボンチューブからなる導電層ないし制電層を形成し、表面固有抵抗値を評価した。

## 【0217】

前述の参考例1に記載の方法により製造したアモルファスナノスケールカーボンチューブを2-エトキシエタノールに超音波ホモジナイサー(600W)にて2分間分散した10wt%の分散液と、ヒドロキシプロピルセルロースの粉体を2-エトキシエタノールで溶解した10wt%の樹脂溶液とを、全固形分に対するアモルファスナノスケールカーボンチューブの割合が0.5wt% (実施例6)、1wt% (実施例7)、2wt% (実施例8)、3wt% (実施例9)、5wt% (実施例10) になるように混合した。各混合物を、さらに超音波分散機(600W)を用いて2分間分散を行い、ヒドロキシプロピルセルロース、アモルファスナノスケールカーボンチューブ、及び2-エトキシエタノールからなる導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物を得た。

## 【0218】

この導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物は、コーティングに適した流動性を有していた。また、室温での1ヶ月保存後も沈降物がなく、分散性に優れていることを確認した。

## 【0219】

この導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物を、洗浄したガラス基板上にスピンドル法によりコーティングし、80℃の温風乾燥機で30分間乾燥した。いずれの場合も平滑な層をコーティングすることができた。

## 【0220】

これらの導電性ないし制電性樹脂層の表面固有抵抗値を $10^6 \Omega$ 以上のものについてはJIS K 6911の規格に基づき、二重リング法(ダイアインスツルメンツ社製、ハ

イレスター-UP) を用いて測定した。 $10^8 \Omega$ 以下のものについては J I S K 7194 の規格に基づき、四端子法(ダイアインスツルメンツ社製、ロレスター-GP)を用いて測定した。測定は雰囲気の相対湿度が 65%RH と 30%RH において行った。

#### 【0221】

表 3 に塗布条件、導電性ないし制電性樹脂層の膜厚および表面固有抵抗値を示す。

#### 【0222】

##### 比較例 3 ~ 8

実施例 6 ~ 10 と同様の方法でヒドロキシプロピルセルロースのみを 2-エトキシエタノールで溶解した固体分濃度 10wt% の樹脂コーティング液(比較例 3) およびアモルファスナノスケールカーボンチューブの代わりにカーボンナノチューブ(CNI 社、Hi PCO-Purified) を用いて、カーボンナノチューブの全固体分に対する割合が 0.5wt% (比較例 4)、1wt% (比較例 5)、2wt% (比較例 6)、3wt% (比較例 7)、5wt% (比較例 8) の全固体分濃度 10wt% 樹脂コーティング組成物を得た。

#### 【0223】

これらのコーティング組成物を、洗浄したガラス基板上にスピンドルコート法によりコーティングし、80℃で 30 分間乾燥して得られたコート層の表面固有抵抗値を測定した。評価結果を表 3 に示す。

#### 【0224】

##### 【表 3】

10

20

30

40

	添加量 (wt%)	スピンドルコート 回転数 (rpm)	膜厚 (μm)	表面固有抵抗値 (Ω)	
				65%RH	30%RH
実施例 6	0.5	100	6.7	$4.4 \times 10^8$	$4.6 \times 10^8$
実施例 7	1.0	100	6.5	$8.9 \times 10^7$	$9.2 \times 10^7$
実施例 8	2.0	120	6.5	$5.7 \times 10^6$	$5.4 \times 10^6$
実施例 9	3.0	140	5.2	$8.4 \times 10^5$	$8.6 \times 10^5$
実施例 10	5.0	160	5.8	$2.8 \times 10^4$	$2.4 \times 10^4$
比較例 3	0	80	7.0	$5.9 \times 10^{12}$	$>9.9 \times 10^{13}$
比較例 4	0.5	150	9.0	$3.4 \times 10^8$	$3.3 \times 10^8$
比較例 5	1.0	400	7.0	$1.2 \times 10^8$	$1.0 \times 10^8$
比較例 6	2.0			ゲル化	
比較例 7	3.0			ゲル化	
比較例 8	5.0			ゲル化	

表 3 に示すようにヒドロキシプロピルセルロースのみの樹脂層(比較例 3)は、雰囲気の相対湿度が 65%RH では表面固有抵抗値が  $10^{12} \Omega$  台でわずかに導電性を示したが、相対湿度が 30%RH では  $10^{14} \Omega$  以上であり、導電性を失った。これに対して実施例 6 ~ 10 のアモルファスナノスケールカーボンチューブを添加した導電性ないし制電性樹脂層の表面固有抵抗値は、いずれも雰囲気湿度に影響されず、帯電防止膜として有効な値を示した。

#### 【0225】

一方、カーボンナノチューブを添加した導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物(

50

比較例4～8)については、カーボンナノチューブの添加により導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物が増粘し、比較例4のカーボンナノチューブが0.5wt%および比較例5のカーボンナノチューブが1wt%の場合は、コーティングが可能であったが、これら以上の量のカーボンナノチューブを添加した比較例6～8の場合は、導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物がゲル化して粘度が高くなりすぎコーティング性に劣ることが分かった。

### 【0226】

#### 実施例11

参考例2で得られた鉄-炭素複合体を含む炭素質材料10m<sup>2</sup>と、低粘度エポキシ樹脂(TAAB社製 Spurr Resin 4液混合タイプ(NSA, DER 736, ERL 4260, S1))1kgを10分間しあり後、70℃で8時間保持し硬化させて、該鉄-炭素複合体を含有するエポキシ樹脂組成物を得た。

10

### 【0227】

得られた硬化物をミクロトームで切断し、その断面をTEM観察した。そのTEM写真を図8および図9に示す。図8および図9から判るように、本実施例で得られた鉄-炭素複合体を含有するエポキシ樹脂組成物において、該鉄-炭素複合体、即ち、炭化鉄を部分内包するナノフレークカーボンチューブは樹脂中でも分散性に優れていることが確認できた。

8

### 【0228】

なお、図8及び図9において、内包されている鉄分(炭化鉄)が観測されないナノフレークカーボンチューブが認められるが、これらは、ミクロトームで切断した際に、内包されている部分が欠落したものである。

20

### 【0229】

#### 実施例12及び13

(1) 参考例1で得られたアモルファスナノスケールカーボンナノチューブ1kgと感光性アクリル樹脂(日本化薬社製 EAM-2160)97kg、光重合開始剤(日本化薬社製 DETX-S)1kg、光重合促進剤(日本化薬社製 EPA)1kgを混合し、セラミックス3本ロール(ノリタケカンパニー製 NR-42A)にて混練し、ペースト状樹脂組成物を得た。このペースト状樹脂組成物40kgを3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール(クラレ社製 商品名「ソルフィット」)60kgで希釈し、超音波分散機を用いて2分間分散を行い、本発明の導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物を得た。

30

### 【0230】

得られた本発明の導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物を、洗浄したガラス基板上にスピンドル法により1000rpmの回転数、10秒間の条件でコーティングし、100℃の温風乾燥機で30分間乾燥した後、低圧水銀ランプにて2分間UV照射して塗膜を硬化させた。(実施例12)

8

(2) スピンドル法による塗布の回転数を2000rpmで行った以外は実施例12と同様の方法でガラス基板上に導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物による塗膜を得た。(実施例13)

40

(3) 得られた塗膜について、膜厚を表面粗さ形状測定器(東京精密社製、サーフコム480A)にて測定した。体積固有抵抗値をJIS K 6911の規格に基づき、二重リング法(ダイアインツルメンツ社製、ハイレスター-UP)を用いて測定した。また、膜の透過率を分光光度計(日本分光社製、Ubest-50)を用いて測定した。評価結果を表4に示す。

### 【0231】

図10(a)および(b)は、それぞれ、実施例12および13で得られた導電性ないし制電性塗膜を透過光にて光学顕微鏡で観察した写真であり、この写真から、分散したアモルファスナノスケールカーボンナノチューブが繋がり導電ネットワークを形成していることが判る。

### 【0232】

#### 実施例14

50

参考例1で得られたアモルファススケールカーボンナノチュープの代わりに参考例2で得られた鉄-炭素複合体を含む炭素質材料1号を用いた以外は実施例1-2と同様にして本発明の導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物を得た。

#### 【0233】

得られた本発明の導電性ないし制電性樹脂コーティング組成物を、実施例1-2と同様の方法でガラス基板上に塗布し、乾燥、硬化させて、硬化塗膜を得た。

#### 【0234】

得られた塗膜について、実施例1-2と同様の方法で膜厚、体積固有抵抗値および透過率を測定した。評価結果を表4に示す。

#### 【0235】

図10(c)は、得られた導電性ないし制電性塗膜を透過光にて光学顕微鏡で観察した写真であり、この写真から、分散した鉄-炭素複合体を含む炭素質材料(ナノスケールカーボンチュープ)が繋がり導電ネットワークを形成していることが判る。

#### 【0236】

##### 比較例9

参考例1で得られたアモルファススケールカーボンナノチュープの代わりにカーボンナノチュープ(CNI社製 HiPCO-Purified)1号を用いた以外は実施例1-2と同様にしてコーティング組成物を得た。

#### 【0237】

得られたコーティング組成物を用いて、実施例1-2と同様の方法でガラス基板上に塗布し、乾燥、硬化させて、硬化塗膜を得た。

#### 【0238】

得られた塗膜について、実施例1-2と同様の方法で膜厚、体積固有抵抗値および透過率を測定した。評価結果を表4に示す。

#### 【0239】

図10(d)は、得られた塗膜を透過光にて光学顕微鏡で観察したものであり、凝集したカーボンナノチュープ(輪郭の明瞭な黒い塊)が点在していることが判る。

#### 【0240】

##### 【表4】

表4

	膜厚 (μm)	体積固有抵抗値 (Ω cm)	透過率 (% at 600nm)
実施例1-2	4.4	$3.0 \times 10^3$	47.5
実施例1-3	2.2	$1.3 \times 10^4$	69.4
実施例1-4	5.0	$1.7 \times 10^3$	59.4
比較例9	5.0	$>9.9 \times 10^{10}$	43.2

30

表4に示すように、実施例1-2~1-4のナノスケールカーボンチュープが塗膜全体に亘って均一分散した塗膜は、10の4乗~10の8乗という低い体積固有抵抗値であり、導電性ないし制電性を示すのに対して、凝集したカーボンナノチュープが点在している比較例9の塗膜は、測定限界以上の高抵抗であり、導電性ないし制電性が認められなかった。

#### 【0241】

##### 実施例1-5

参考例2と同様にして製造した鉄-炭素複合体(炭化鉄が部分内包したナノフレークカーボンチュープ)3重量部をポリプロピレンテレフタレートペレット100重量部の上に分散付着させて、L/D=30の2軸混練機(テクノベル社製)に投入し、溶融ゾーンの温度を250°Cとして、押し出し、冷却後2-3mmの径のストランドを得た。

40

50

## 【0242】

得られたストランドを、ダイヤモンド刃を有するミクロトームにて切断して断面を出し、その断面を走査型電子顕微鏡(SEM)観察した。また、鉄-炭素複合体が見えにくいものについては、断面をPBTの溶剤にてわずかに溶解して観察した。

## 【0243】

上記SEM観察を100の視野について行った。図11及び図12は、上記で得られたストランドの切片について、走査型電子顕微鏡で100視野を撮影した写真100枚のうちの典型的な写真である。

## 【0244】

図11及び図12において、図切片表面(電子顕微鏡観察面)に対してほぼ平行に存在していたナノスケールカーボンチューブは切片作成過程で除去されるために見えないが、切片表面(電子顕微鏡観察面)に対して垂直乃至斜めの状態で存在しているナノスケールカーボンチューブはその端部が小さな点として見えており、それらの点の分布が均一であることから、ストランド中でナノスケールカーボンチューブが均一に分散していることが判る。これら図11及び図12のSEM写真から判るように、鉄-炭素複合体は均一に分散しており、凝集物はごくわずか観察されるだけであるから、凝集物が実質上存在していないか又は少量存在する状態であり、しかもその凝集物サイズも小さいものである。

## 【0245】

また、凝集物の存在割合を求めるために、各視野における鉄-炭素複合体の凝集物の像の面積( $a$ )の観察視野面積(A)に対する百分率( $100 \times a / A$ )を100視野について測定し、その平均値を求めたところ、わずか0.6%であった。

## 【0246】

このように本発明成形体においては、ナノスケールカーボンチューブは、樹脂中にあって、ナノスケールカーボンチューブの凝集物が全く存在しない状態で均一に分散しているか、又は、少量のナノスケールカーボンチューブの凝集物と大多数の均一分散したナノスケールカーボンチューブとの混合状態で存在していることが判る。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0247】

【図1】本発明で使用する金属-炭素複合体の製造を行うための製造装置の一例を示す概略図である。

【図2】参考例2で得られた炭素質材料を構成する鉄-炭素複合体1本の電子顕微鏡(TEM)写真である。

【図3】参考例2で得られた炭素質材料における鉄-炭素複合体の存在状態を示す電子顕微鏡(TEM)写真である。

## 【図4】参考例2で得られた鉄-炭素複合体1本の電子線回折図である。

【図5】参考例2で得られた鉄-炭素複合体を含む炭素質材料(鉄-炭素複合体の集合物)のX線回折図である。

【図6】参考例2で得られた鉄-炭素複合体1本を輪切状にした電子顕微鏡(TEM)写真である。尚、図6の写真中に示されている黒三角(▲)は、組成分析のためのEDX測定ポイントを示している。

【図7】カーボンチューブのTEM像の模式図を示し、(a1)は、円柱状のナノフレークカーボンチューブのTEM像の模式図であり、(a2)は入れ子構造の多層カーボンナノチューブのTEM像の模式図である。

【図8】参考例2で得られた鉄-炭素複合体を含有する樹脂組成物(実施例11で製造したもの)の透過型電子顕微鏡(TEM)写真である。

【図9】参考例2で得られた鉄-炭素複合体を含有する樹脂組成物(実施例11で製造したもの)の透過型電子顕微鏡(TEM)写真である。

【図10】(a)～(c)は、それぞれ、実施例12～14で得られた塗膜の光学顕微鏡写真であり、(d)は比較例9で得られた塗膜の光学顕微鏡写真であり、(e)は、(a)

10

20

30

40

50

)～(d)の写真と同倍率におけるスケールを示す。

【図11】実施例15において得られた本発明の樹脂成形体における鉄-炭素複合体及びその凝集物の分散状態を示す走査型電子顕微鏡写真である。

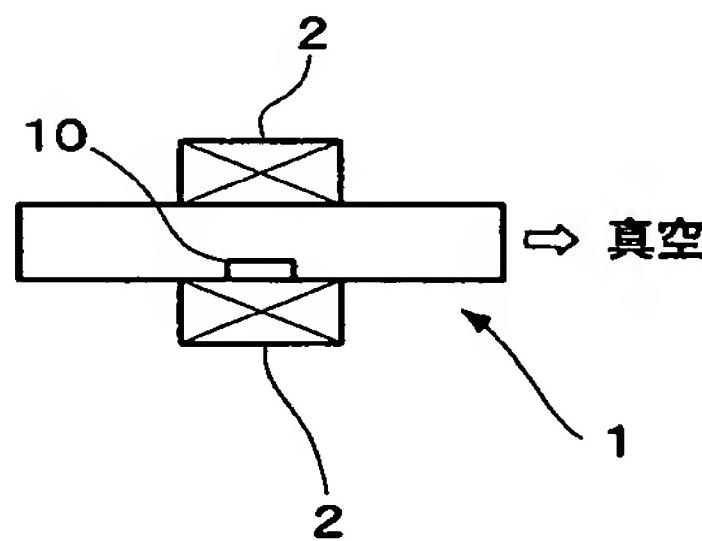
【図12】実施例15において得られた本発明の樹脂成形体における鉄-炭素複合体及びその凝集物の分散状態を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【符号の説明】

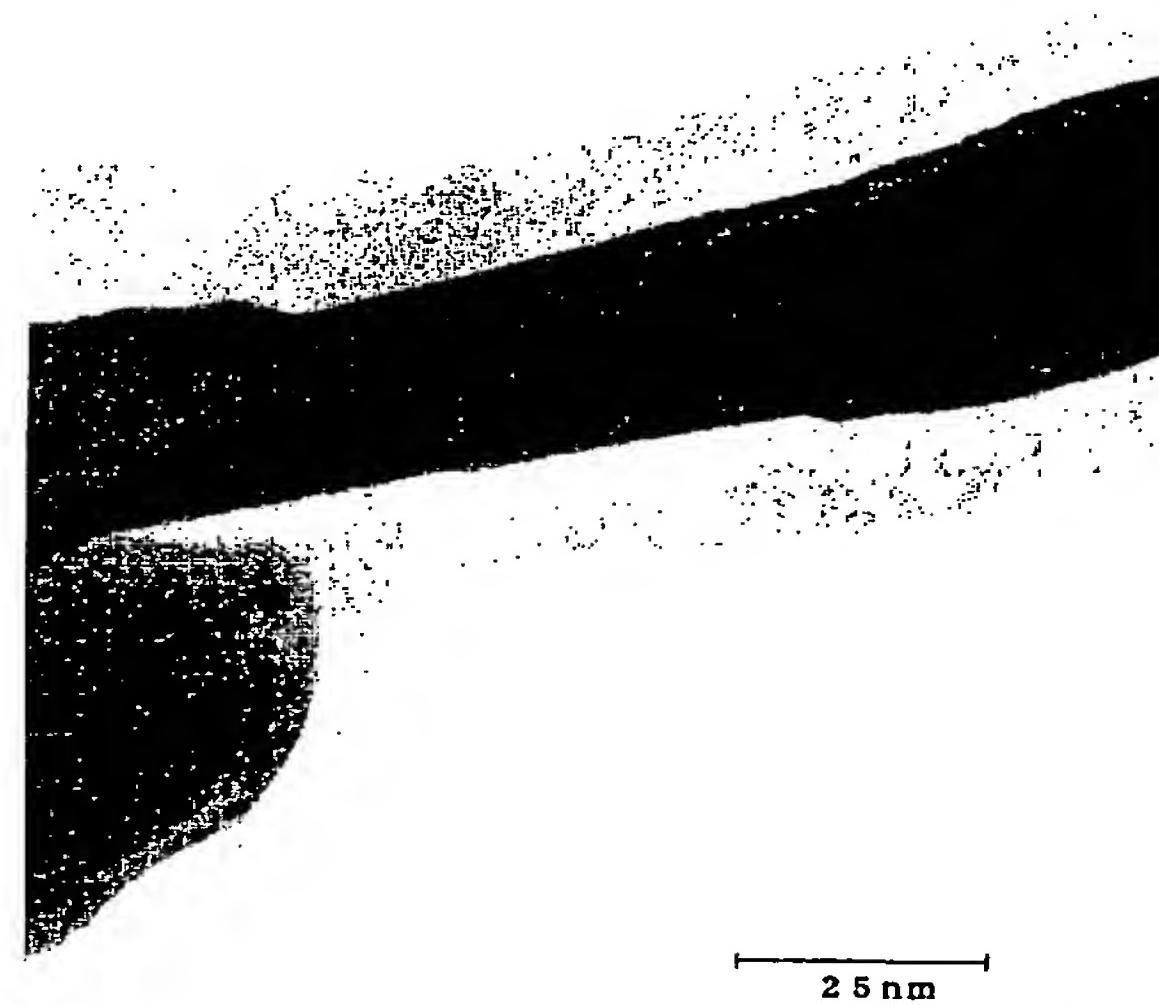
【0248】

1	反応炉
2	加熱装置
10	磁製ポート
100	ナノフレークカーボンチューブの長手方向のTEM像
110	略直線状のグラフェンシート像
200	ナノフレークカーボンチューブの長手方向にはば垂直な断面のTEM像
210	弧状グラフェンシート像
300	入れ子構造の多層カーボンナノチューブの長手方向の全長にわたって連続する直線状グラフェンシート像
400	入れ子構造の多層カーボンナノチューブの長手方向に垂直な断面のTEM像

【図1】



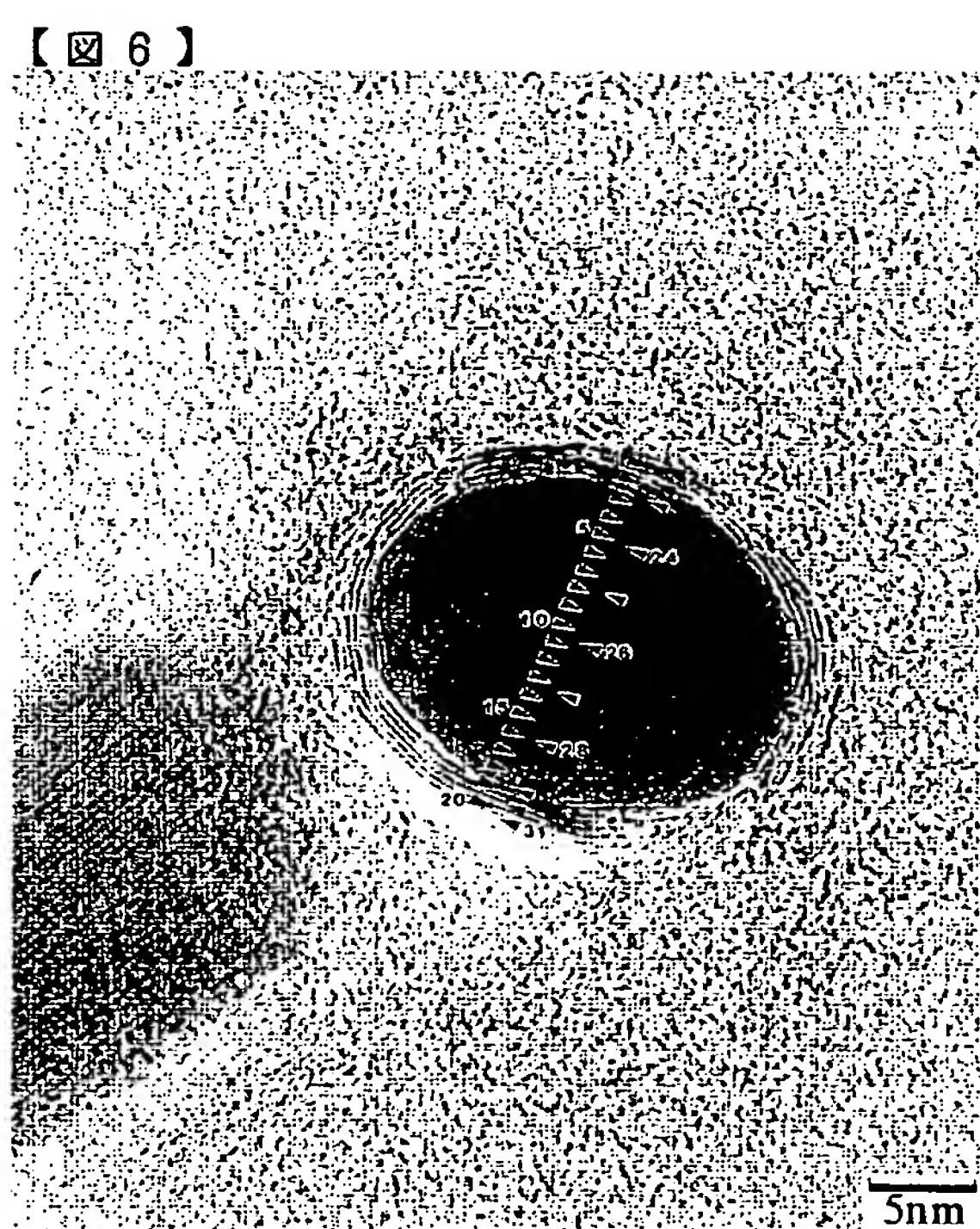
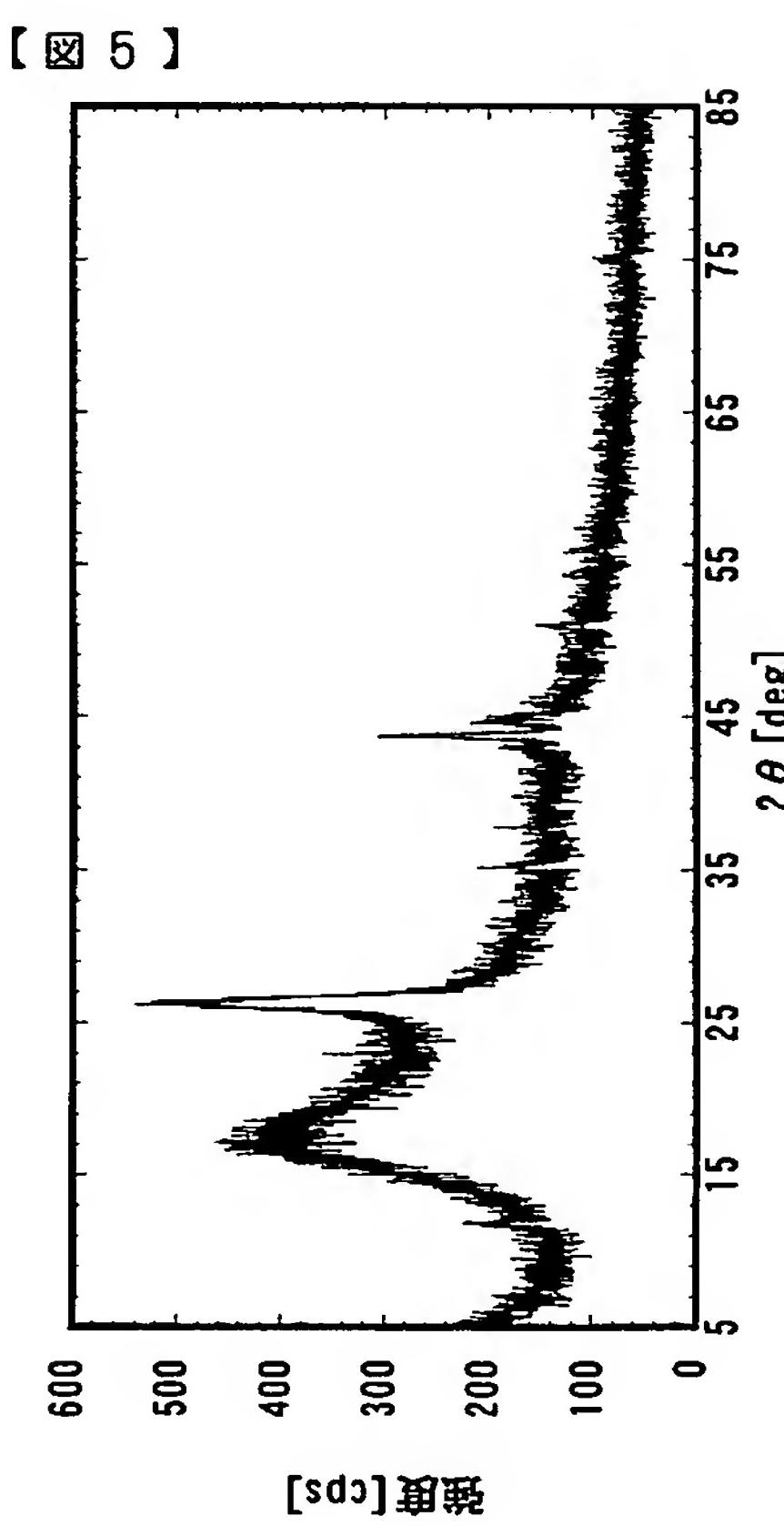
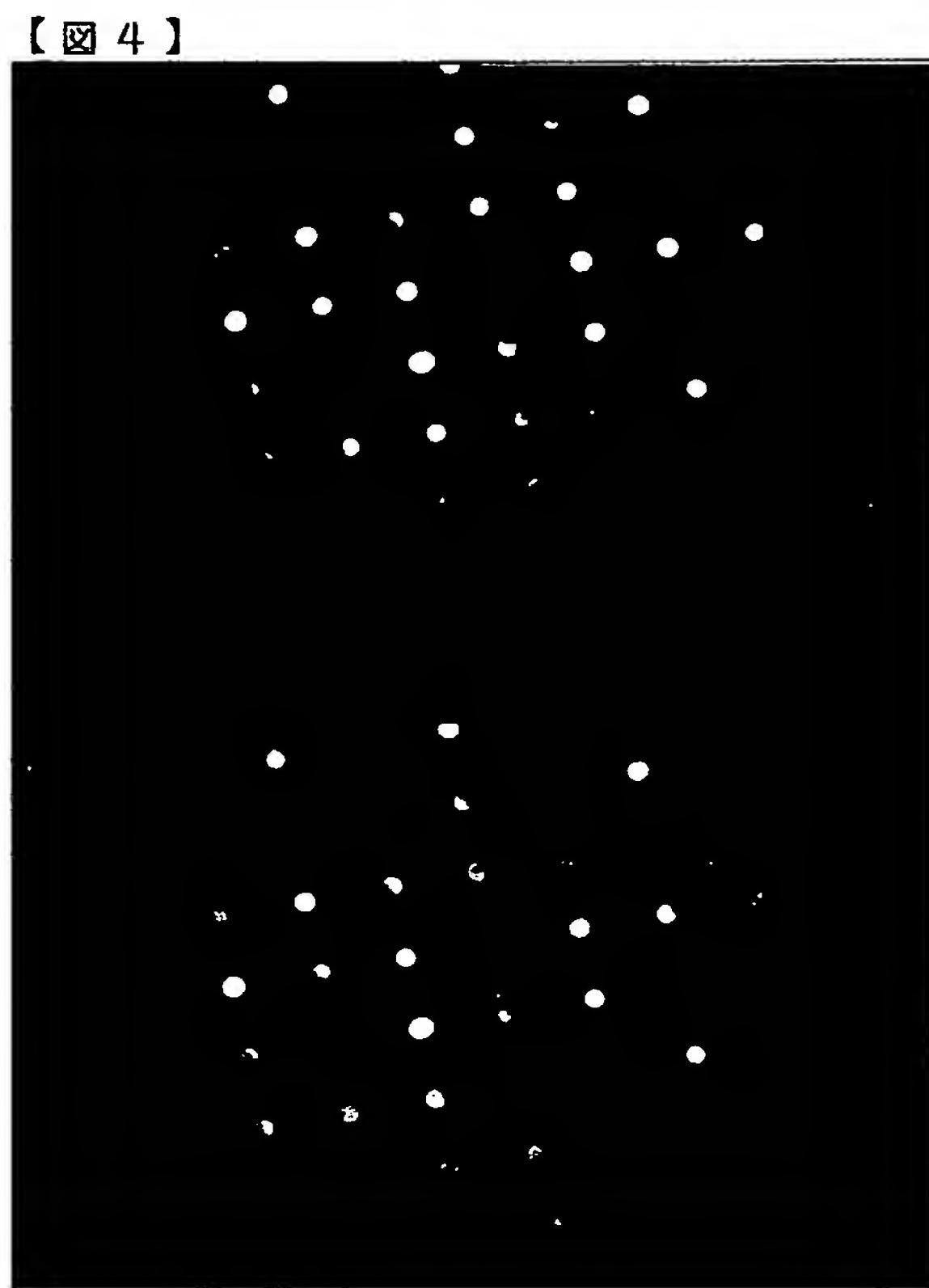
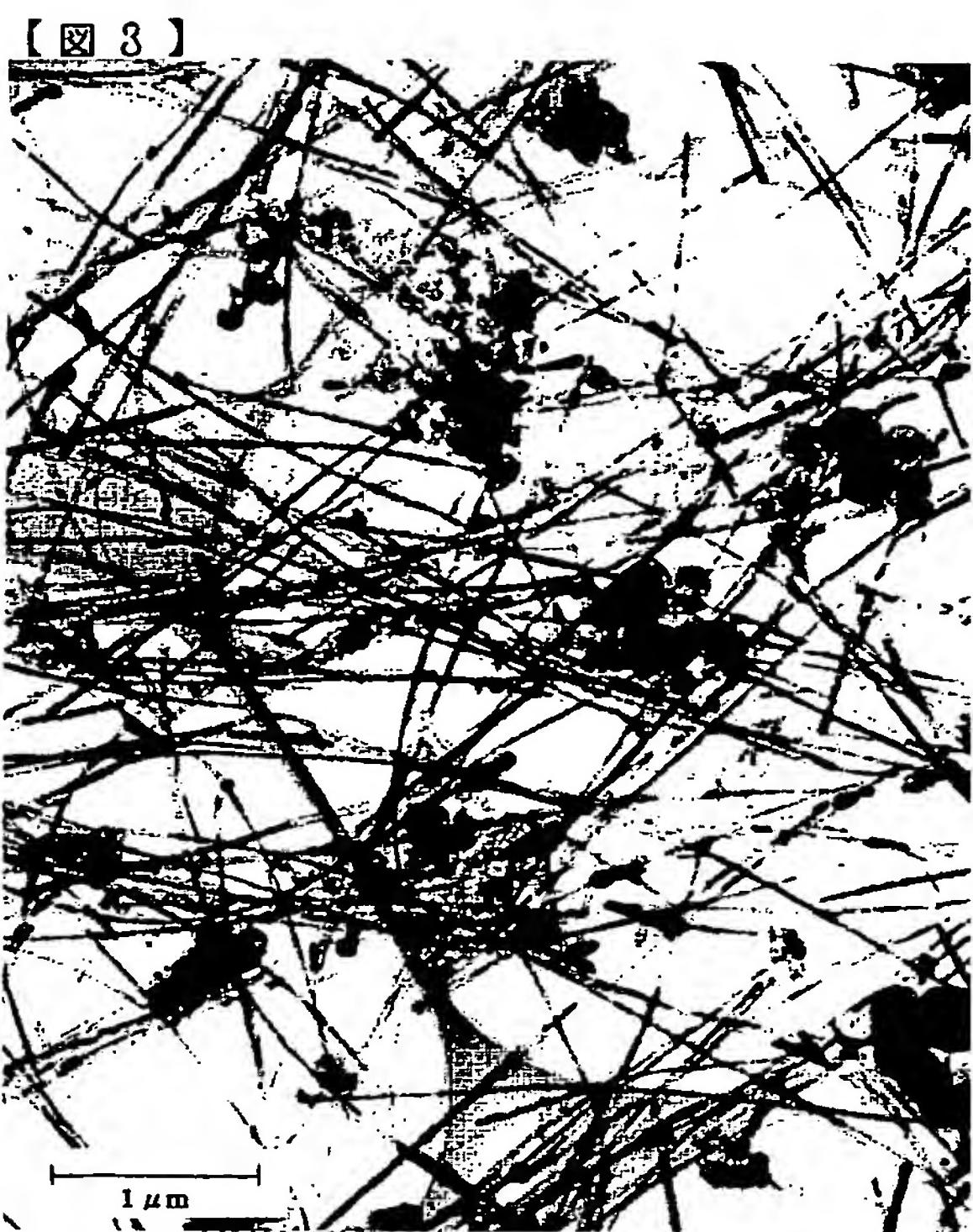
【図2】



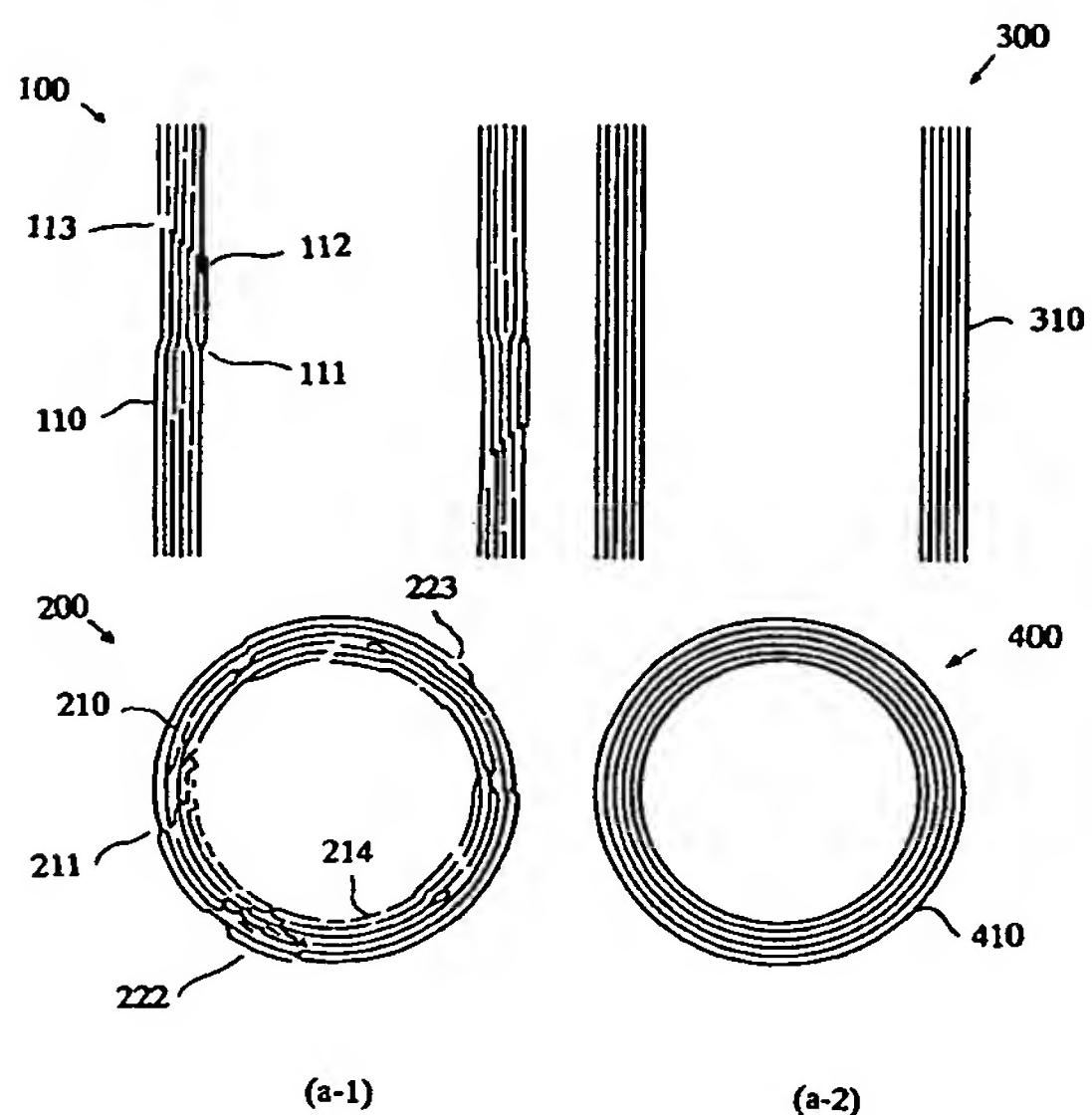
(36)

JP 2004 124086 A 2004. 4. 22

BEST AVAILABLE COPY



【図7】



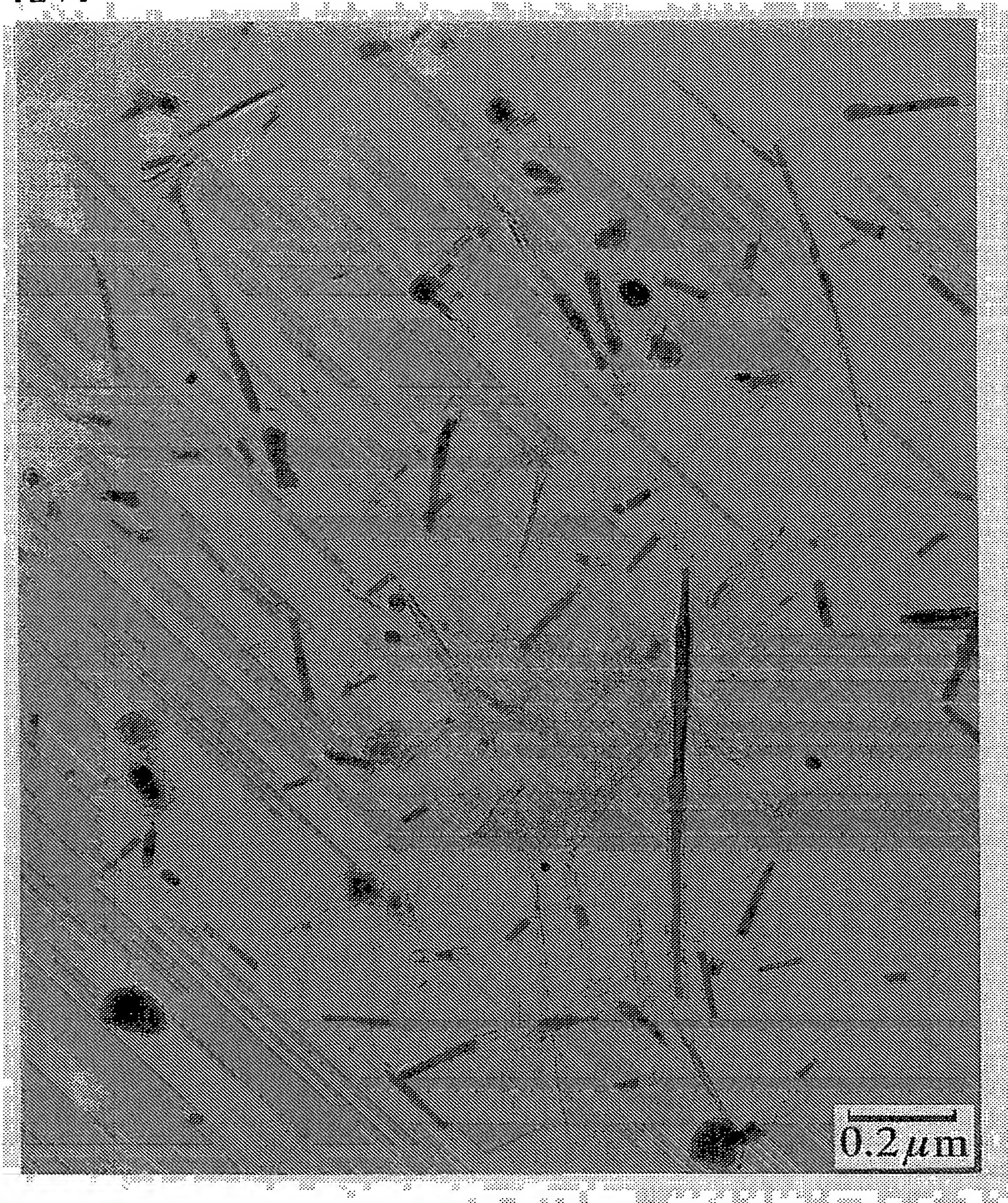
【図8】



(39)

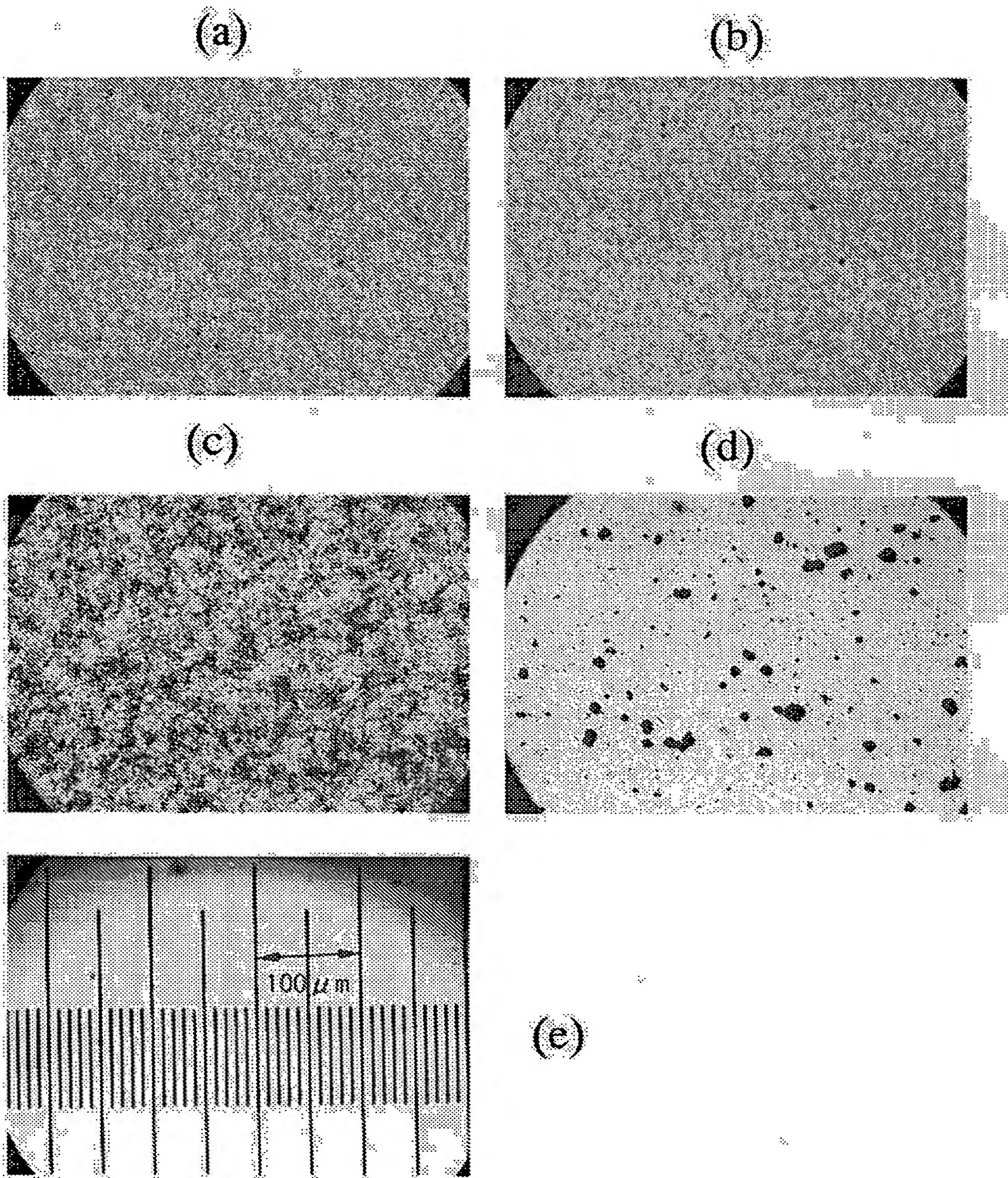
JP 2004 124086 A 2004.4.22

【図9】



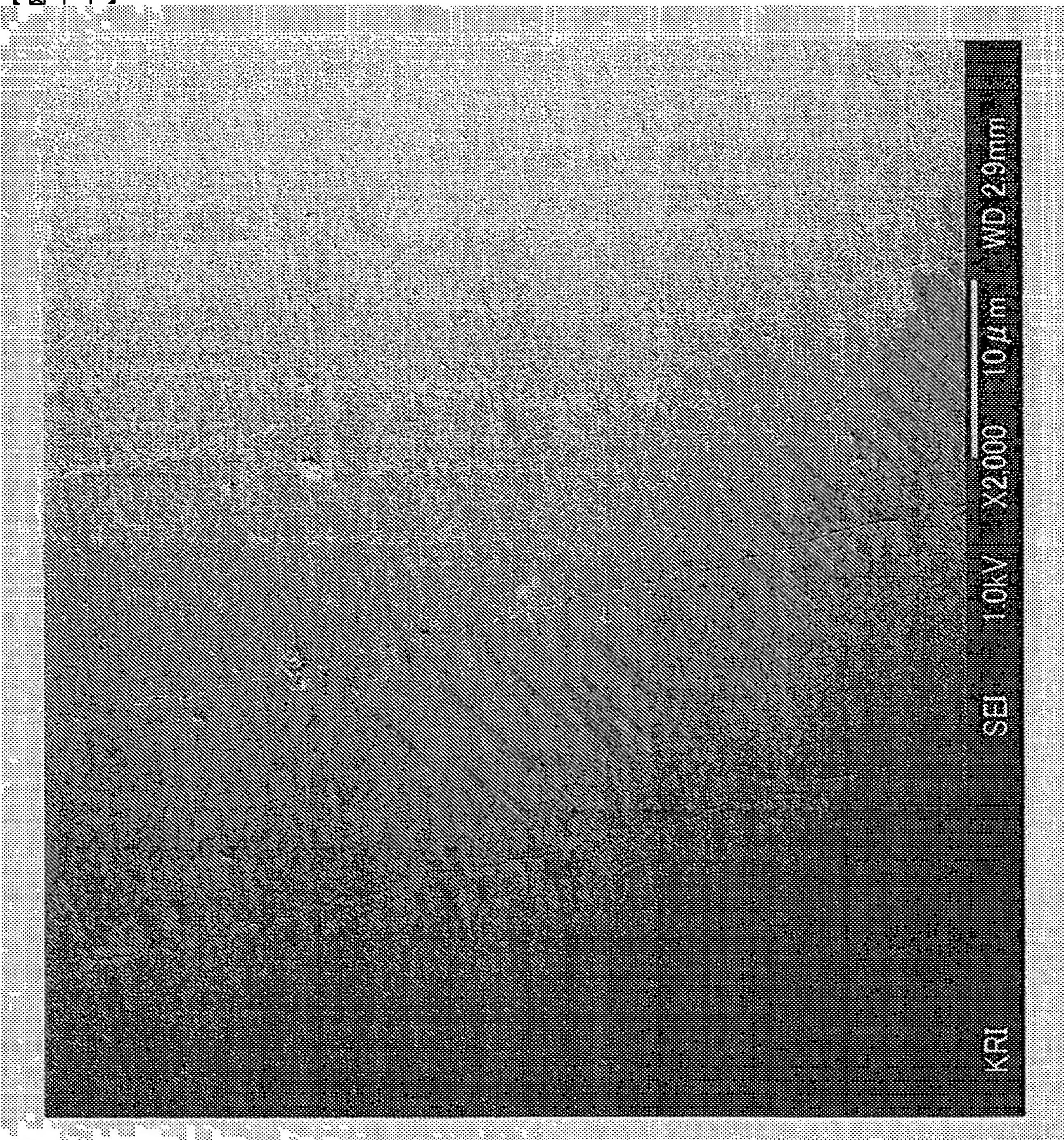
BEST AVAILABLE COPY

【図10】



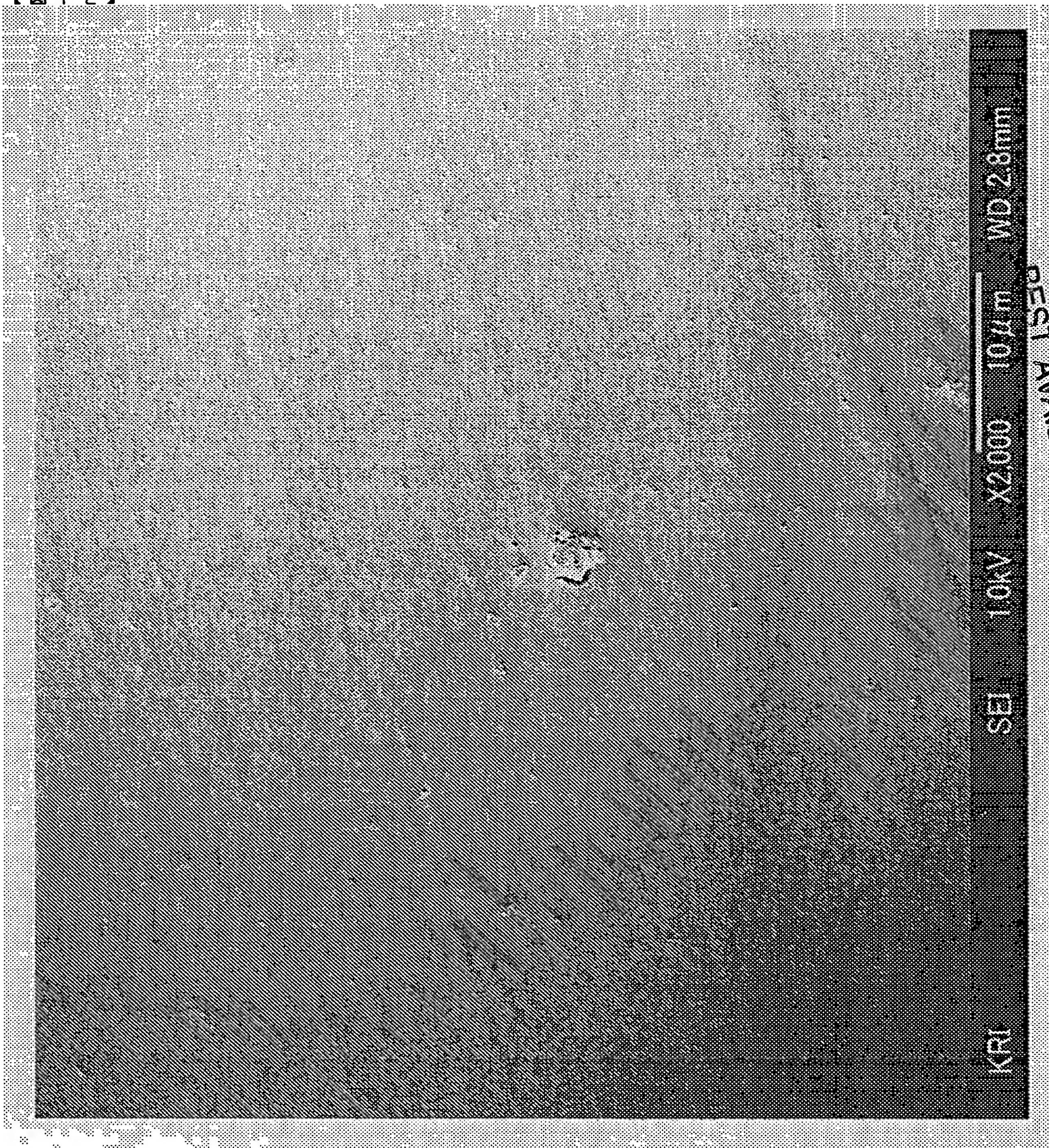
BEST AVAILABLE COPY

【図11】



BEST AVAILABLE COPY

【図12】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100108084  
弁理士 中野 瞳子  
(72)発明者 山田 昌宏  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内  
(72)発明者 西野 仁  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内  
(72)発明者 横道 泰典  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内  
(72)発明者 羽山 秀和  
京都府京都市下京区中堂寺南町134 株式会社KRI内  
(72)発明者 山口 浩一  
京都府京都市下京区中堂寺南町134 株式会社KRI内  
(72)発明者 孫 仁徳  
京都府京都市下京区中堂寺南町134 株式会社KRI内  
(72)発明者 松井 文雄  
京都府京都市下京区中堂寺南町134 株式会社KRI内  
(72)発明者 近藤 義和  
京都府京都市下京区中堂寺南町134 株式会社KRI内

F ターム(参考) 4D075 CA22 DA04 DA06 DB01 DB18 DB20 DB21 DB31 DC13 DC16  
DC21 DC36 DC41 EA10 EB07 EB13 EB14 EB15 EB16 EB19  
EB22 EB32 EB33 EB35 EB36 EB38 EB39 EB43 EB44 EC01  
EC24 EC25 EC30 EC53 EC54  
4G146 AA11 AA16 AB10 AC02B AC03A AC08B AC13B AC17B AC20A AD21  
AD37 BA13 BA17 BA41 BC02 BC16 BC23 BC32B BC33B BC34B  
BC35B BC36B BC42 BC43 BC44  
4J002 AA001 AB011 BB001 BC021 BD031 BD101 BD121 BE021 BE061 BF021  
BF051 BG001 BG101 BJ001 CB001 CC081 CC161 CC181 CD001 CE001  
CF001 CF011 CF211 CG001 CK021 CL001 CM041 CP031 DA016 DA067  
DC007 FA016 FB076 FD116 FD117 GH00